

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Jacques NICOLAS - JARLETON

PREMIERE THESE

SUR LE ROLE D' α UO_3 POUR L'OBTENTION D' UO_2 ET D' UF_4
A PARTIR DU β $\text{UO}_3 - 0,5 \text{ H}_2\text{O}$

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 5 juin 1970 devant la Commission d'Examen

MM J.J. TRILLAT

Président

R. COLLONGUES

C. LEGRAND

Examineurs

J. DEBIESSE

Membre invité

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Jacques NICOLAS-JARLETON

PREMIERE THESE

SUR LE ROLE DE L' α UO_3 POUR L'OBTENTION DE L' UO_2
ET DE L' UF_4 A PARTIR DU β UO_3

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 5 juin 1970 devant la Commission d'Examen

MM J.J. TRILLAT

Président

R. COLLONGUES

C. LEGRAND

Examineurs

J. DEBIESSE

Membre invité

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen

M. ZAMANSKY

MM. GRASSE T Evolution des êtres organisés
PREVOST T Chimie organique
WYART T Minéralogie & cristallographie
TEISSIER T Zoologie
AUGER T Physique quantique & relativité
MONNIER T Physiologie générale
PIVETEAU T Paléontologie
ROCARD T Physique E.N.S.
CARTAN T Mathématiques E.N.S.
LAFFITTE T Chimie générale
N... T Géométrie supérieure
COULOMB T Physique du globe
CRETIEN T Chimie minérale
BOCQUET T Zoologie
KASTLER T Physique E.N.S.
EPHROSSI T Génétique
GAUTHERET T Biologie végétale CPEM
LUCAS R. T Recherches physiques
THOMAS A. T Biologie
MORAND T Physique enseignement
SOLEILLET T Physique CPEM
FORTIER T Mécanique expérimentale des fluides
DRACH T Biologie maritime
QUENEY T Météorologie & dynamique de l'atmosphère
GALLIEN T Embryologie
CAUCHOIS T Chimie Physique
THELLIER T Physique du Globe
PONCIN T Mécanique générale
DUBREIL T Arithmétique & Théorie des nombres
GAGNIARD T Géophysique appliquée
CHAMPETIER T Chimie macromoléculaire
CUVILLIER T Micropaléontologie
TRILLAT T Microscopie & diffraction électronique
WIEMANN T Chimie organique & structurale
VASSY T Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES T Théorie physique
AMIEL T Chimie générale
MATHIEU J.P. T Physique optique
COUTEAUX T Cytologie
CHOQUET T Théorie des fonctions & topologie
FELDMANN T Biologie végétale marine
JOST T Physiologie comparée
FORTET T Calcul des probabilités & physique math.
SCHWARTZ T Calcul différentiel & intégral
CHOUARD T Physiologie végétale
MALAVARD T Aviation (technique aéronautique)
BRELLOT T Analyse supérieure
EICHORN T Botanique
BENARD T Chimie appliquée
DUGUE T Statistique mathématique
SOULAIRAC T Psychophysique
ULRICH T Physiologie végétale appliquée
KIRRMANN T Théories chimiques
CHADEFAUD T Botanique
LE BRETON T Physiologie de la nutrition
LELONG T Application de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS T Anatomie comparée
EHRESMANN T Topologie algébrique
FRANÇON T Physique SPCN
GLANGEAUD T Géographie physique, géologie dynamique
GODEMENT T Mathématiques MGP
PISOT T Technique mathématiques de la physique
ROCH T Géologie
SCHATZMANN T Astrophysique
TERMIER T Géologie générale
ZAMANSKY T Mathématiques générales
LENNUIER T Physique M.G.P.
ROUTHIER T Géologie appliquée
Mme TONNELAT T Physique théorique
MM. DIXMIER T Mathématiques M.P.C.
SOUCHAY T Chimie générale
AIGRAIN T Electrotechnique
BRUSSET T Chimie systématique
LEVY T Physique théorique des hautes énergies
Mme CHAIX T Chimie biologique
Mme HUREL PY T Biologie végétale CPEM
MM. PANNETIER T Chimie générale I
NORMANT T Synthèse organique
YVON T Théories physiques
COTTE T Physique électricité
DUBOIS J.E. T Chimie organique physique
LAMOTTE T Zoologie E.N.S.

MM. OLMER T Energétique générale
GAUTHIER T Mécanique appliquée
BARCHEWITZ T Chimie physique
BROSSEL T Physique atomique
BUSER T Physiologie comparée
CAMUS T Physiologie végétale
CURIEN T Minéralogie & cristallographie
POSSOMPES T Zoologie
PULLMANN T Chimie quantique
TEILLAC T Phys. nucléaire & radioactivité
VILLE T Econométrie
FREYMANN T Recherches physiques
ROLLET T Chimie minérale
Mlle JOSIEN T Chimie SPCN
MM. CHEVALLEY T Géométrie alg. & théo. des groupes
GERMAIN T Mécan. Théo. des fluides
LUCAS G. T Géologie
ALLARD T Chimie physique
BERTHELOT T Physique des particules fonda.
BRICARD T Météorologie
Mme ALBE-FESSARD T Psycho-physiologie
MM. JULIA T Etude des molécules nat. com.
MAGAT T Physico-chimie des rayonnements
MONOD T Chimie du métabolisme
BRUN T Mécanique des fluides I
Mme DUBREIL T Mathématiques (Agrégation)
Mlle LE LONG T Mathématiques II E.N.S.
MM. BELLAIR T Géologie S.P.C.N.
BOUSSIÈRES T Radiochimie
Mme COUTURE T Thermodynamique & mécan.
MM. FRANC T Biologie animale CPEM
SCHNELL T Botanique tropicale
STOLKOWSKI T Physiologie générale
ACHER T Chimie biologique
BAUDOUIN T Biologie animale CPEM
BEAUMONT T Biologie animale SPCN
BLAMONT T Géophysique ionosphère
BOUREAU T Botanique
CURIE D. T Physique MGP
DURAND DELGA T Géologie
HELLER T Physiologie végétale
TORTRAT T Calcul des probabilités
CAILLEUX T Géologie SPCN
MAGNAN T Physique électricité
DAUDEL T Mécanique ondulatoire
Mme CHOQUET T Mécanique analytique et
BRUHAT T mécanique céleste
Mlle VEIL T Physiologie générale
MM. LWOFF T Microbiologie
SIESTRUNCK T Mécan. Phys. et expérimentale
CABANNES T Mécanique théorique
CAIRE T Géol. phys. & géol. dynamique
COMOLET T Mécanique des fluides
DELLOUE T Physique de l'exosphère
HOULLON T Biologie animale
OLIVIER T Anthropologie
SAMUEL T Math. (ENS jeunes filles)
DE POSSEL T Analyse numérique
CHARLOT T Chimie analytique
CHATELET T Chimie CPEM
MATTIER T Physique SPCN
AUBOUIN T Géologie
Mme BENOIT-GEUTAL T Phys. nucléaire & radio-act.
MM. BOUGIS Bio. vég. marine Villefranche s/mer
RIGAUDY T Chimie SPCN
COLLONGUES T Chimie appliquée
DUBERT T Biochimie
NOZIERES T Physique fondamentale
CADIOT T Chimie organique
IVANOFF T Océanographie physique
FRANÇOIS T Zoologie
TALBOT T Génie chimique
Mme NOUGAREDE T Botanique
MM. BRUHAT T Mathématiques MPC
FOURNET T Electricité générale
DEHEUVELS T Math. propédeutique
FURON T Géologie SPCN
Mme GANS T Génétique
MM. GENEVES T Biologie végétale CPEM
HUPE T Pétrographie
HOLLANDE T Biologie générale
LIONS T Analyse numérique
MAITTE T Chimie organique

MM. NICOLAS T Géologie appliquée
PANIGEL T Biologie générale
RAVIER T Pétrographie
MOREL F. T Physiologie comparée
ROSEAU T Mécan. théorique des fluides
ROUBINE T Electronique E.S.E.
SILBER T Chimie CPEM
UEBERSFELD T Electronique
THIRY T Mécanique céleste
ABELES T Physique SPCN
AMAT T Thermodynamique
BALKANSKI T Physique M.P.C.
LE CORRE T Electricité
NATAF T Physique nucléaire & radio-act.
ECHALIER T Biologie animale CPEM
BARRAUD T Physique CPEM
DARS T Géol. structurale & appliquée
CAMEFORT T Botanique (agrégation)
VICHNIEWSKY T Mécan. industrielle
SIGWALT T Chimie SPCN
BLAQUIERE T Automatique
BARUCH T Physique propédeutique
ARNOUS T Physique théorique
SLONINSKI T Génétique
MALLIAVIN T Math. propédeutique
GAUDEMAR T Chimie propédeutique
BROUSSE T Mécanique théorique
ROSCH T Astronomie
GUY T Physique expérimentale
LAZARD T Mathématiques MPC
MOREL P. T Physique MPC
ARSAC T Programmation
LEFEBVRE T Chimie MPC
BOK T Physique fondamentale
CHAPEVILLE T Biochimie
BENOIT T Physique CPEM
RIOT T Chimie CPEM
JAUZEIN T Géologie ENS
PREVOST G. T Biologie cellulaire
FAVARD P. T Biologie animale CPEM
Mme CHARNAUX-COTTON T Evol. des êtres organisés
Mlle FICINI T Chimie CPEM
MM. LEQUEUX T Astronomie
COHEN TANNOUDJI T Physique atomique
HERVE T Mathématiques
Mme PECKER-WIMEL T Astrophysique
MM. TAVERNIER T Physique PC
DURAND M. T Biologie animale SPCN
PASCAUD T Physiologie
Mme PETIT T Biologie animale CPEM
MM. CAGNAC T Electricité
FALK-VAIRANT T Physique nucléaire
KRASNER T Mathématiques
BENZECRI T Statistiques
VINH MAU T Physique M.G.P.
DUQUESNES T Physique CPEM
SCHUTZENBERGER T Programmation
TREMILLON T Chimie MPC
FAYARD T Chimie MPC
BUVET T Chimie CPEM
AUTHIER T Minér. et cristallographie
BONNEFILLE T Electrotechnique
Mme PUISEUX DAO T Biologie végétale
M. BERGER T Géométrie supérieure
Mlle LIBERMANN T Mathématiques
MM. DEDONDER T Biologie cellulaire
DUFOUR T Electronique I.U.T.
SCHAAAL T Chimie CPEM
BAUCHOT T Anatomie comparée
LANCE CPEM
GRAUD T Botanique E.N.S.
HULIN T Physique PC
VIGIER T Génétique
GUERN T Biologie végétale
SLODZIAN T Physique CPEM
LACOMBE T Logique mathématique
TAVLITZKI T Biologie cellulaire
ARVIEU T Physique CPEM
TAXI T B.A. CPEM
COLLENOT T B.A. CPEM
BASSELIER T Chimie propédeutique
BADOUAL T Electronique I.U.T.

Le Secrétaire Général

R. POULLAIN



A mes parents

- INTRODUCTION	1
- INTRODUCTION	2

CHAPITRE I

A - SYNTHESE DE C_2H_2 (12)	1
1 - Préparation de C_2H_2 (12)	1
2 - Identification des produits cristallins obtenus	2
3 - Essai de purification par H_2O (13)	13
4 - Le produit A est C_2H_2 (14) est de C_2H_2 (14)	14
B - SYNTHESE DE C_2H_2 (15) PAR LE C_2H_2 (15)	15
1 - Appareil utilisé	15
2 - Préparation des réactifs	16
3 - Préparation des réactifs	16
4 - Réaction de la réaction	16
5 - Préparation de la réaction	16
6 - Conclusion	16

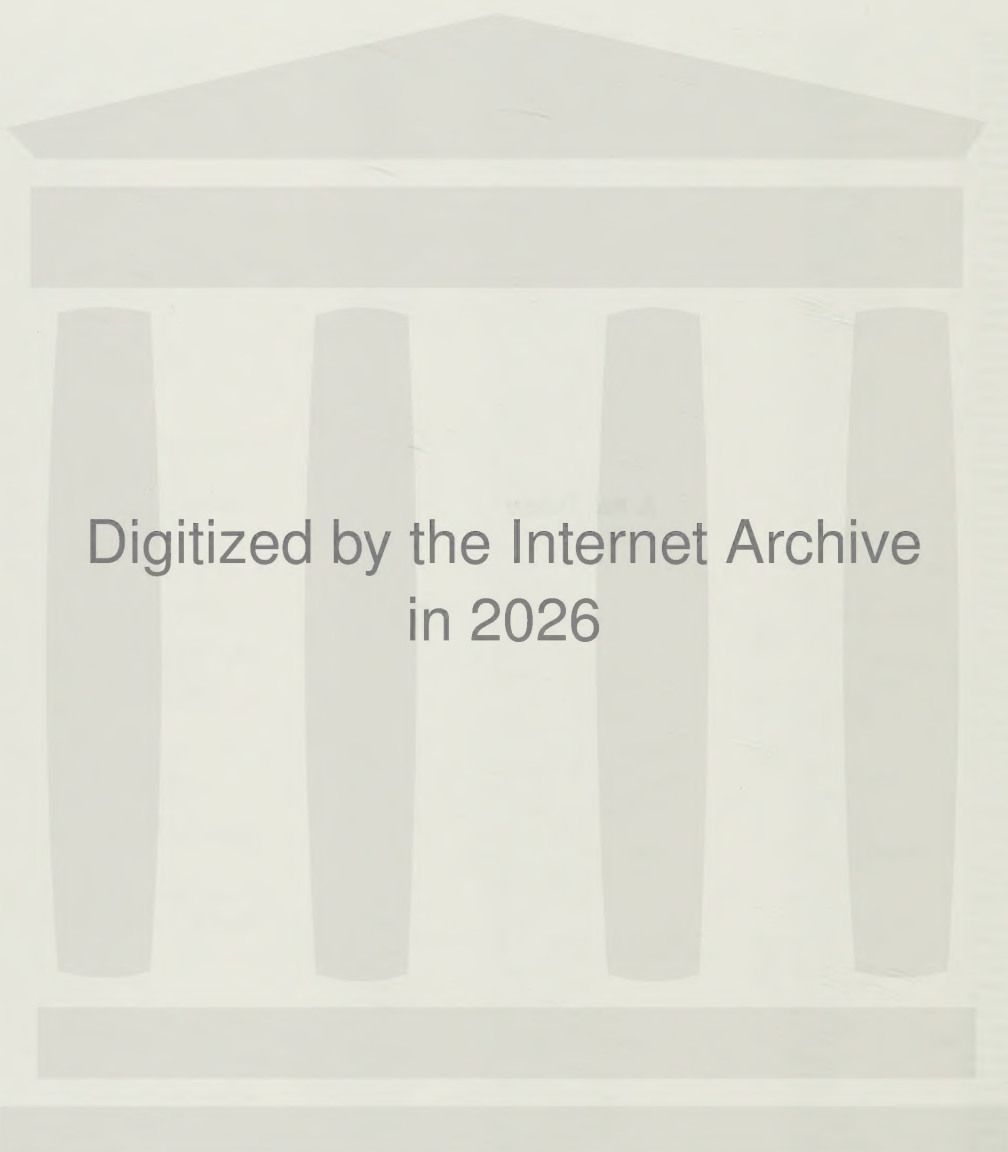
A ma femme

CHAPITRE II

SYNTHESE DE LIQUIDES

A - SYNTHESE DE LIQUIDES	17
B - SYNTHESE DE LIQUIDES PAR C_2H_2 (17)	17
1 - C_2H_2 (17) et de C_2H_2 - 0,3 C_2H_2	17
2 - Préparation de la réaction	17
3 - Appareil utilisé	17
4 - Réaction de la réaction	17
5 - Conclusion	17
C - SYNTHESE DE LIQUIDES PAR C_2H_2 (17)	17
1 - C_2H_2 (17) et de C_2H_2 - 0,3 C_2H_2	17
2 - Préparation de la réaction	17
3 - Appareil utilisé	17
4 - Réaction de la réaction	17
5 - Conclusion	17
D - SYNTHESE DE LIQUIDES PAR C_2H_2 (17)	17
1 - C_2H_2 (17) et de C_2H_2 - 0,3 C_2H_2	17
2 - Préparation de la réaction	17
3 - Appareil utilisé	17
4 - Réaction de la réaction	17
5 - Conclusion	17
E - SYNTHESE DE LIQUIDES PAR C_2H_2 (17)	17
1 - C_2H_2 (17) et de C_2H_2 - 0,3 C_2H_2	17
2 - Préparation de la réaction	17
3 - Appareil utilisé	17
4 - Réaction de la réaction	17
5 - Conclusion	17

A mes enfants



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551512_0043

TABLE DES MATIERES

- ABREVIATIONS	p. 4
- INTRODUCTION	5

CHAPITRE I

A - <u>ETUDE DU β UO_3 INDUSTRIEL</u>	6
1 - Fabrication du β UO_3 (α).	6
2 - Identification des phases cristallographiques.	7
3 - Etat de nos connaissances sur l' α UO_3 .	10
4 - La phase D du β UO_3 (α) est de l' α UO_3 (H).	14
B - <u>METHODE DE DOSAGE DE L'α UO_3 (H) DANS LE β $UO_3 - 0,5 H_2O$</u>	16
1 - Rappels théoriques.	17
2 - Préparation des étalons.	21
3 - Préparation des échantillons.	21
4 - Résultats obtenus.	21
5 - Précision de la méthode.	26
6 - Conclusion.	26

CHAPITRE II

ESSAIS EN LABORATOIRE

A - <u>INTRODUCTION</u>	30
B - <u>CINETIQUE DE REDUCTION PAR H_2N NON CRAQUE</u> <u>d'α UO_3 (H) et de β $UO_3 - 0,5 H_2O$.</u>	31
1 - Processus de la réduction.	31
2 - Appareillage.	32
3 - Mode opératoire.	32
4 - Cinétiques.	35
C - <u>REACTIVITES COMPAREES DES UO_2 PROVENANT</u> <u>DE LA REDUCTION PAR H_2N d'α UO_3 (H) et β UO_3</u>	42
I - Réactivité vis-à-vis de l'oxygène.	42
II - Réactivité vis-à-vis de HF aqueux.	56
1 - Mode opératoire.	56
2-3-Résultats et Conclusions.	57
4 - Conclusions générales des essais en laboratoire.	58

CHAPITRE III

- ESSAIS INDUSTRIELS

INTRODUCTION

1 - Rappel du procédé de production industrielle en continu de l' UF_4 .	p. 62
2 - Hypothèses à vérifier.	64
3 - Essais industriels.	65
4 - Conclusions de ces essais	67

CHAPITRE IV

- <u>ETUDE SOMMAIRE DE L'INFLUENCE DU BROYAGE SUR QUELQUES CARACTERISTIQUES CRISTALLINES, PHYSIQUES et CHIMIQUES de l'UO_3 (H) et du $\beta UO_3 - 0,5 H_2O$.</u>	70
1 - Introduction.	70
2 - Influence du broyage sur la structure cristalline de l' αUO_3 (H) et du $\beta UO_3 - 0,5 H_2O$.	71
3 - Influence du broyage sur les cinétiques de réduction et de fluoruration.	77
4 - Influence du broyage sur la densité absolue et sur la surface spécifique.	81
5 - Conclusions.	81
<u>BIBLIOGRAPHIE.</u>	82

R E M E R C I E M E N T S

Cette étude a été réalisée conjointement au COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE et au Laboratoire des Rayons X du C.N.R.S. de BELLEVUE.

Monsieur le Professeur J.J. TRILLAT, Membre de l'Académie des Sciences, Directeur du Laboratoire des Rayons X du C.N.R.S. de BELLEVUE a bien voulu accepter la direction des recherches exposées dans ce mémoire, qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde et déférente gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée et la direction attentive qu'il a donnée à notre travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur Ch. LEGRAND, Directeur Adjoint du Laboratoire des Rayons X du C.N.R.S. de BELLEVUE, pour ses très précieux conseils et pour l'attention qu'il n'a cessé d'apporter à nos études.

Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur R. COLLONGUES de l'intérêt qu'il a voulu nous témoigner en acceptant de participer au jury de notre thèse.

Je remercie vivement pour la même raison Monsieur DEBIESSE, Directeur du Centre d'Etude Nucléaire de SACLAY et Directeur de l'I.N.S.T.N.

Je suis heureux d'exprimer ma reconnaissance au COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE et plus particulièrement à Monsieur H. HUET, Chef du Centre du BOUCHET qui m'ont permis d'entreprendre et de poursuivre cette étude.

Je remercie Monsieur R. MARIETTE, Adjoint au Chef de Centre du BOUCHET, Messieurs LORRAIN, TACHON, PROVOST, Mademoiselle BLIN pour les facilités qu'ils nous ont accordées pour mener à bien nos divers essais.

Je remercie amicalement Monsieur R. SURJOURS pour sa très précieuse collaboration.

Je remercie Madame BRISSET et Monsieur BAYE de l'aide qu'ils m'ont apportée pour la réalisation matérielle de ce mémoire.

ABREVIATIONS

Pour simplifier l'écriture nous avons adopté dans notre texte les abréviations suivantes :

$\beta \text{UO}_3 (\sim)$ - désigne le $\beta \text{UO}_3 - 0,5 \text{H}_2\text{O}$ contenant de l' $\alpha \text{UO}_3 (\text{H})$, de l'uranate d'ammonium non calciné et des traces d' UO_3 amorphe.

$\text{UO}_3 - \text{A}$ - désigne l' UO_3 amorphe.

$\alpha \text{UO}_3 (\text{H})$ - désigne l' αUO_3 hexagonal.

$\alpha \text{UO}_3 (0)$ - désigne l' αUO_3 orthorhombique.

UO_2 intermédiaire - désigne l' UO_2 obtenu par réduction par NH_3 de l' UO_3 , et destiné à la fluoruration. Il constitue une étape intermédiaire de la réaction continue de réduction-fluoruration.

$\text{UO}_2 (\text{de } \alpha)$ - désigne l' UO_2 obtenu par réduction par NH_3 de la phase UO_3 hexagonale.

$\text{UO}_2 (\text{de } \beta)$ - désigne l' UO_2 obtenu par réduction par NH_3 du $\beta \text{UO}_3 - 0,5 \text{H}_2\text{O}$.

I N T R O D U C T I O N

Les composés uranifères et l'uranium métallique, matières de base pour la fabrication des éléments combustibles, sont élaborés industriellement à partir de concentrés bruts (oxyde U_3O_8 , uranates de soude ou de magnésie, solutions de nitrate d'uranyle).

La pureté nucléaire est d'abord obtenue au cours d'une extraction par solvant appliquée à une solution aqueuse de nitrate d'uranyle. L'uranate est ensuite précipité de la solution purifiée par l'ammoniaque, puis filtré, séché, calciné et de la sorte converti en UO_3 .

Ce composé intermédiaire, l'uranate d'ammonium et l'oxyde qui en découle immédiatement méritent de retenir l'attention. Leur composition a déjà été reconnue complexe et variable suivant le mode de préparation. Mais de nombreuses observations faites en fabrication nous incitent à penser que la structure de l' UO_3 influe grandement sur le rendement des opérations suivantes : réduction en UO_2 et fluoruration en UF_4 . Plus précisément, il semble que la réactivité de l' UO_2 dépende des caractéristiques de la phase cristalline de l' UO_3 qui lui a donné naissance, autant que des conditions de température et de débit du gaz réducteur NH_3 .

Or le fonctionnement en continu des opérations de réduction-fluoruration impose des paramètres fixes (températures, débits gazeux, débits de solides) sans qu'il soit possible de tenir compte des variations de réactivité de l' UO_3 de base et surtout de celles de l' UO_2 intermédiaire.

Ainsi se fait jour l'intérêt de pouvoir déterminer les différentes variétés cristallographiques présentes dans l'oxyde UO_3 afin de reconnaître au cours d'essais au laboratoire, contrôlés en atelier, celles dont il convient de favoriser la formation, avec pour objectif un meilleur rendement qualitatif et quantitatif des réactions de réduction et de fluoruration.

Ce fut le but de ce travail, qui a donc été dominé par un souci d'aboutissement concret, directement applicable à l'amélioration des produits nucléairement purs tels que UO_2 et UF_4 obtenus industriellement.

CHAPITRE I

A) ETUDE DU β UO_3 INDUSTRIEL

Rappelons les conditions d'obtention de la forme β de l' UO_3 qui conduit à l' UF_4 et à l'uranium métal. Voir photographies pages 84 - 85.

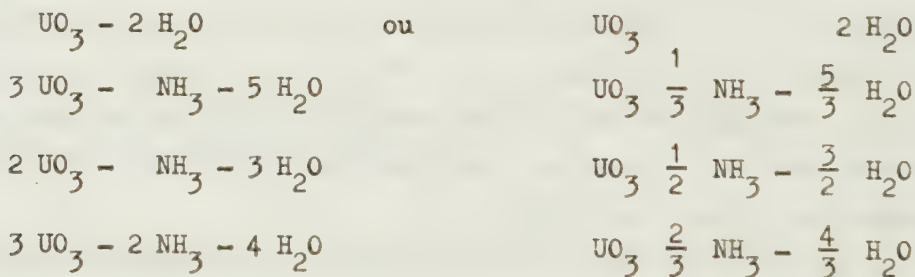
Nous nommerons dans la suite de l'exposé β UO_3 ($\sim$) l' UO_3 complexe obtenu par précipitation du nitrate d'uranyle et calcination de l'uranate. Il est bien entendu que le terme ($\sim$) est un moyen commode de désigner le mélange des différentes phases auxquelles s'appliquent les réactions, et pas du tout une forme nouvelle de l' UO_3 .

I. - FABRICATION du β UO_3 ($\sim$)

Le procédé utilisé est le suivant (1) et (2) :

La solution purifiée de nitrate d'uranyle titrant 80 à 100 g U/l avec une acidité variant de 0,2 à 0,5 N (en NO_3H) est préchauffée à 70-75°C, puis introduite dans une première cuve en même temps qu'un débit de NH_4OH à 25°B, suffisant pour amener le pH à 2,5 - 3,5 .

La suspension s'écoule par gravité dans une deuxième cuve où une nouvelle addition de NH_4OH porte le pH à 6 - 7, la température étant maintenue à 70°C. La précipitation est alors complète et l'on obtient un composé formé de 4 constituants (3)



$\text{UO}_3 - 2 \text{H}_2\text{O}$ peut s'écrire $\text{H}_2 - \text{UO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en s'appuyant sur les observations en infrarouge effectuées par DEANE (4).

Les travaux de DEANE ont été généralisés par W.J. WHEELER - R.M. DELL et E. WATT (5) qui ont montré que $\text{UO}_3 - 2 \text{H}_2\text{O}$ peut jouer le rôle d'échangeur d'ions et permet d'obtenir la formule générale $\text{UO}_3 (2 - x) \text{H}_2\text{O} - (x) \text{NH}_3$, formule qui donne bien $\text{H}_2 \text{UO}_4 \text{NH}_3$ pour $x = 1$ et dans laquelle une partie de H_2O est remplacée par NH_3 .

L'ensemble de ces précipités est désigné par le terme global d'URANATE d'AMMONIUM.

Cet uranate d'ammonium est alors filtré sur tambour, ce qui provoque la formation d'écailles (ou plaquettes) qui tombent en couche mince sur les plaques d'un présécheur à 250°C. Là, elles subissent une caléfaction superficielle qui évite tout collage du produit humide sur le tapis.

Les écailles sont ensuite introduites dans un four continu à tapis métallique transporteur dans lequel circule un contre courant d'air chauffé à 420°C. Les écailles y séjournent 80 minutes, l'uranate d'ammonium perd son eau de cristallisation, puis se décompose en UO_3 et NH_3 , l' UO_3 obtenu a pour formule théorique $\beta \text{UO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$.

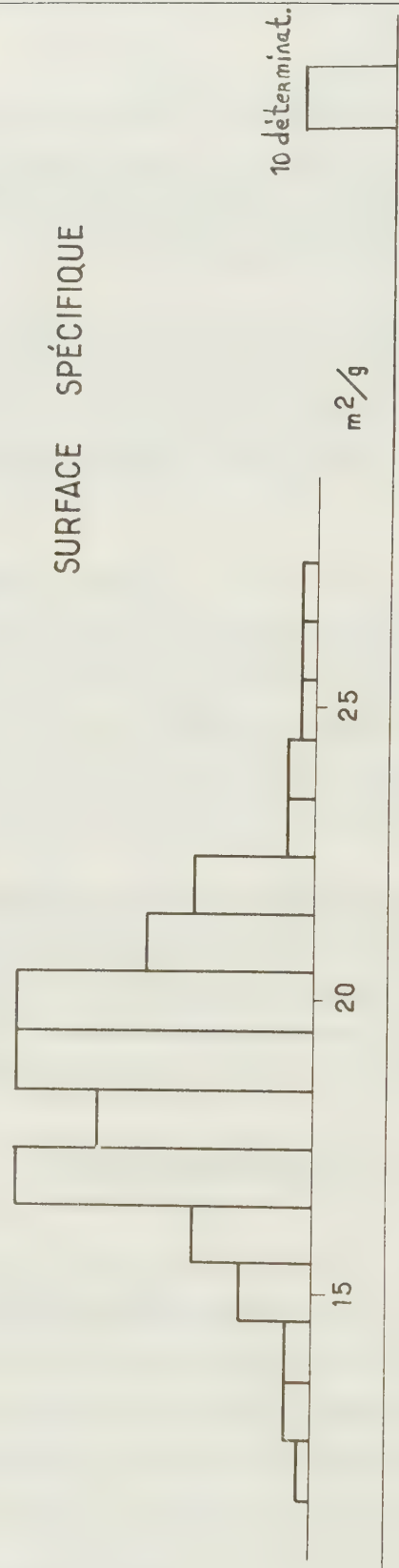
Nos propres mesures effectuées avec la méthode de KARL FISCHER et par calcination, ont montré que pour le βUO_3 (2) obtenu industriellement, la teneur en H_2O de ce produit variait entre 0,5 et 0,6 moles H_2O pour une mole UO_3 , ce qui correspond à une teneur théorique en uranium de 80,68 à 80,19 - en fait nos analyses ont révélé une richesse en uranium variant de $80,02 \pm 0,03$ à $81,58 \pm 0,03$. La différence est due à la présence d'humidité, de NH_3 et de NO_3 .

Les mesures des surfaces spécifiques que nous avons effectuées par la méthode BET (BRUNAUER - EMMETT et TELLER) donnent des résultats compris entre 15 et 22 m^2/g , les densités absolues qui ont été également mesurées varient entre 5,30 et 5,72 g/cm^3 - L'Histogramme du contrôle statistique de ces caractéristiques sur la production industrielle d'un semestre est reproduit page suivante.

2. - IDENTIFICATION RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES DIFFERENTES PHASES COMPOSANT LE βUO_3 (2)

Un simple examen visuel révèle l'existence de diverses phases colorées dont la présence en quantités plus ou moins importantes dépend des paramètres mis en jeu (températures, pH, débits etc..) Voir pages 84 et 85. Les conditions de formation du βUO_3 (2) permettent de penser qu'il ne correspond pas à une phase cristalline unique, ce qui ne saurait surprendre dans une fabrication industrielle. Fort heureusement, les différences de coloration entre les phases constituantes du βUO_3 (2) sont assez marquées pour autoriser un tri manuel. Ce tri suivi de pesées permet de distinguer quatre phases que nous avons dénommées A - B - C - D.

HISTOGRAMME des β $UO_3(\Omega)$ INDUSTRIELS



P H A S E A.

Ce sont des écailles de couleur orange, d'épaisseur 0,2 à 0,5 cm et dont la surface peut atteindre le cm^2 . Elles constituent de 75 à 98 % de l' UO_3 total. Cette statistique a porté sur une trentaine d'échantillons, la proportion de 75 % correspond seulement à la mise en route de la fabrication ; en marche continue la proportion se situe entre 95 et 98 % . L'analyse chimique montre que l'on est en présence d'un degré d'hydratation du βUO_3 variant de 0,5 à 0,6 H_2O .

Nous avons réalisé plusieurs diagrammes de diffraction de rayons X sur des $\beta \text{UO}_3 - 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ainsi triés, ils présentent tous les mêmes réflexions pour un même mode de précipitation du nitrate d'uranyle - les raies caractéristiques que nous avons obtenues pour la phase A conduisent au relevé suivant (Tableau I).

I	0°	d	I	0°	d
30	6,21	7,1897	26	46,45	1,9528
50	9,21	4,8124	24	47,53	1,9117
70	12,42	3,5813	23	48,00	1,8937
100	14,53	3,0701			
22	18,13	2,4753			

Ces résultats coïncident avec les valeurs données par H.R. HOESTRA et S. SIEGEL dans le Journal of Inorganic et Nuclear Chemistry - Volume 18 - Mars 1961 - p. 160 et par DAWSON and Al. J. Chemistry. Soc. (London 1956) Tables ASTM - 1 - 28 pour le $\beta \text{UO}_3 - 0,5 \text{H}_2\text{O}$.

Selon BRAUN (*) l'hémihydrate serait monoclinique.

) Nouveau traité de Chimie Minérale - P. PASCAL - 15 - 4 - 1967.

22. PHASE B.

Elle est formée de plaquettes jaune d'or qui s'agglomèrent en nodules de diamètre variant entre 1 et 3 cm. On peut déceler jusqu'à 5 % au démarrage de la fabrication, mais la proportion tombe à 0,5 % en marche continue. L'analyse chimique et la diffraction des rayons X montrent qu'il s'agit d'uranate d'ammonium.

23. PHASE C.

Elle est constituée par des plaquettes rouge brique de 0,5 cm de côté environ et d'épaisseur 1 à 2 cm. On les trouve dans les proportions de 0,1 à 0,5 %. La diffraction des rayons X montre qu'il s'agit d'un oxyde d'uranium amorphe.

24. PHASE D.

Elle se présente presque toujours sous l'aspect de "sandwiches" formés d'une couche centrale vert brun d'épaisseur 0,2 à 0,3 cm enrobée entre deux couches superficielles minces, de couleur orange.

La proportion de cette phase varie de 20 % au démarrage de fabrication à une teneur de 8 à 2 % en marche continue.

Notre étude a été spécialement consacrée à la partie centrale de ces "sandwiches" qui s'est révélée comme étant la phase α UO_3 . L'enrobage orange est constitué de β UO_3 (voir phase A) et ne présente pas d'intérêt spécial.

3. - ETAT DE NOS CONNAISSANCES SUR L' α UO_3

Cette variété d'oxyde avait été décrite par ZACHARIENSEN en 1948 (6) comme rhomboédrique, avec une densité théorique de 8,34 g/cm³ alors que la densité mesurée était de 7,04 g/cm³. Depuis, un important travail a été consacré à cette variété par B.O. LOOPSTRA et E.H. CORDFUNKE (7) qui ont montré en 1966 à l'aide de la diffraction de rayons X et de la diffraction des neutrons, l'existence d'une forme hexagonale qu'ils ont distinguée d'une forme orthorhombique assez voisine qui correspondrait à $\text{UO}_{2,92}$.

Les mesures paramétriques de telles cellules orthorhombiques ont déjà été proposées à plusieurs reprises et ont été rassemblées dans le traité de Chimie Minérale de P. PASCAL.

On constate que les paramètres proposés sont très voisins. Le tableau suivant résume ces résultats :

AUTEURS PARAMETRES	B.O. LOOPSTRA - E.H. CORDFUNKE 1966		LANDSPERSKY - URBANEC IMRISOVA - SEDLAKOVA 1963
	α UO ₃ HEXAGONAL	α UO ₃ ORTHORHOMBIQUE	UO _{2,92} ORTHORHOMBIQUE
a (Å)	3,961 $\pm$ 0,001	3,913 $\pm$ 0,002	3,92
b (Å)		6,936 $\pm$ 0,003	6,91
c (Å)	4,166 $\pm$ 0,001	4,167 $\pm$ 0,002	4,16
Densité calculée	8,40	8,40	
Mesurée g/cm ³	7,20	7,20	

En réalité UO_{2,92} et α UO₃ orthorhombique représentent la même et unique phase orthorhombique, cette différence d'appellation provenant d'une évolution de la théorie, à l'origine on ne faisait aucune distinction entre la phase hexagonale et la phase orthorhombique.

Nous avons préparé des échantillons α UO₃ et UO_{2,92} en utilisant un mode de préparation déjà employé par CORDFUNKE et VAN DER GEISSEN (8) d'une part et HOEKSTRA et SIEGEL (9) d'autre part, on peut signaler la préparation utilisée par COENEN par hydrolyse de l'UF₄ (10).

On part du peroxyde aqueux d'uranium UO₄ - 4 H₂O obtenu par action de l'eau oxygénée sur le nitrate d'uranyle ; chauffé à 80° pendant deux heures, le peroxyde perd deux moles d'eau, la calcination continuant, deux possibilités se présentent :

- Si l'UO₄ - 2 H₂O contient des ions nitrates résiduels et est chauffé pendant deux heures à 425° il se forme de l' α UO₃ hexagonal.
- Si l'UO₄ - 2 H₂O a été parfaitement lavé afin de le débarrasser de toute trace de NO₃⁻, soumis aux mêmes conditions de chauffage, il donne de l'UO₃ amorphe. Ce dernier chauffé à 450 - 500° moins de deux heures donne de l' α UO₃, chauffé à 500° plusieurs heures il se transforme en UO_{2,92} orthorhombique.

Leurs diagrammes de diffraction des rayons X amènent les remarques suivantes :

- 1) le diagramme de l' α UO_3 hexagonal présente 4 réflexions principales correspondant aux plans (001) - (100) - (011) - (101) et (111).
- 2) le diagramme de l' α UO_3 orthorhombique se différencie de celui de l' α UO_3 (H) par un dédoublement des réflexions (100) - (011) - (101) et par un triplement de la réflexion (111) - voir fig. page 13.

Le tableau suivant rassemble les valeurs obtenues pour d et I/I_1 dans le cas d' α UO_3 (H) et α UO_3 (O).

α UO_3 HEXAGONAL				α UO_3 ORTHORHOMBIQUE			
θ°	d (Å)	I/I_1	hkl	θ°	d (Å)	I/I_1	OBSERVATIONS
				7,59	5,832	3	
10,69	4,153	94	(001)	10,74	4,134	100	Réflexion inchangée.
13,03	3,416	100	(100)	13,06	3,409	90	Dédoublement de la réflexion (100) de l' α UO_3 (H)
				13,57	3,283	45	
16,99	2,636	69	(011)-(101)	17,00	2,635	69	Dédoublement de la réflexion (011) de l' α UO_3 (H)
				17,21	2,603	33	
21,81	2,073	17	(002)	21,86	2,069	20	
22,92	1,978	11	(110)	22,79	1,989	9	
				23,27	1,950	21	
25,57	1,783	34	(111)	25,37	1,797	8	Décomposition en 3 réflexions de celle du plan (111) de l' α UO_3 (H)
				25,71	1,775	80	
				25,81	1,769	90	
26,64	1,718	7	(200)	26,67	1,716	6	

REMARQUES

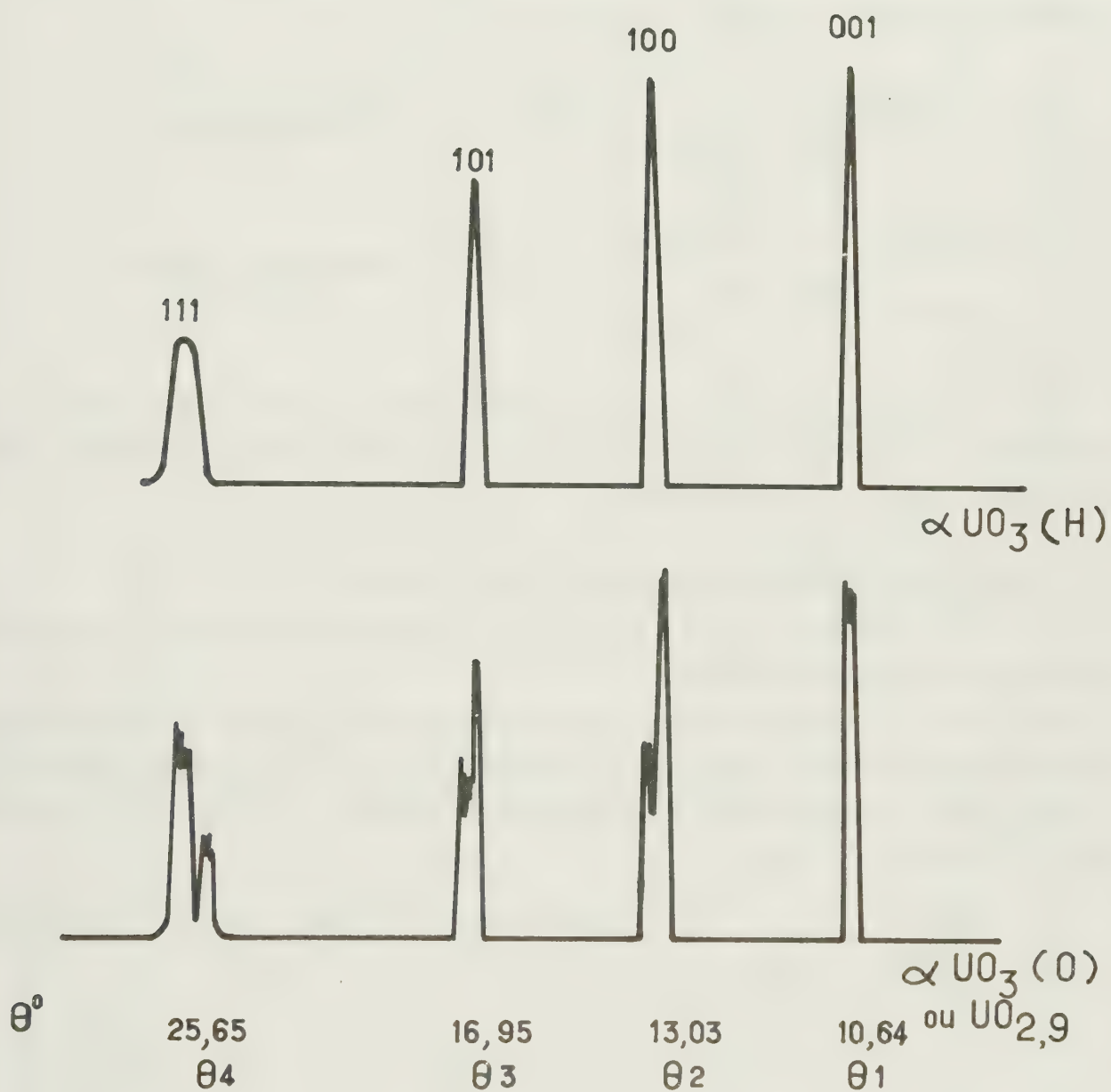
1) Toutes les valeurs des angles, ici exprimées le sont avec une précision de $0,03^\circ$ correspondant aux performances de notre appareillage.

2) Nous désignerons par la suite :

l' α UO_3 forme hexagonale par α UO_3 (H)
 " forme orthorhombique par α UO_3 (O)

ASPECTS SCHEMATIQUES DES REFLEXIONS

(001) - (100) - (101) - (111)



L'observation des diagrammes de l' α UO_3 (H) et de l' α UO_3 (O) permet de les distinguer aisément par la seule présence du dédoublement des réflexions (100) et (011). Voir fig. p. 13

4. - LA PHASE D du β UO_3 est de l' α UO_3 HEXAGONAL

Nous avons procédé au trillage manuel des parties centrales des "sandwiches" du β UO_3 , de façon à en obtenir une quantité suffisante pour plusieurs analyses de diffraction X. D'autre part nous avons préparé deux séries de mélange d' α UO_3 , obtenu au laboratoire, dans du β UO_3 (Phase A).

- Série A	(1)	20 %	d' α UO_3 (H)	)	dans β UO_3 phase A
	(2)	50 %	"	)	

- Série B	(1)	20 %	d' α UO_3 (O)	)	dans β UO_3 phase A
	(2)	50 %	"	)	

La comparaison du diagramme de la phase D avec ceux des séries A et B (voir figure II) permet donc d'affirmer que les "sandwiches" brun-vert contenus dans le β UO_3 sont de l' α UO_3 hexagonal.

5. - HYPOTHESE SUR L'ORIGINE DE LA PRESENCE de l' α UO_3 (H)

H. LANDPERSKY (11) qui a étudié par diffraction X la décomposition thermique de l'uranate d'ammonium, conclut :

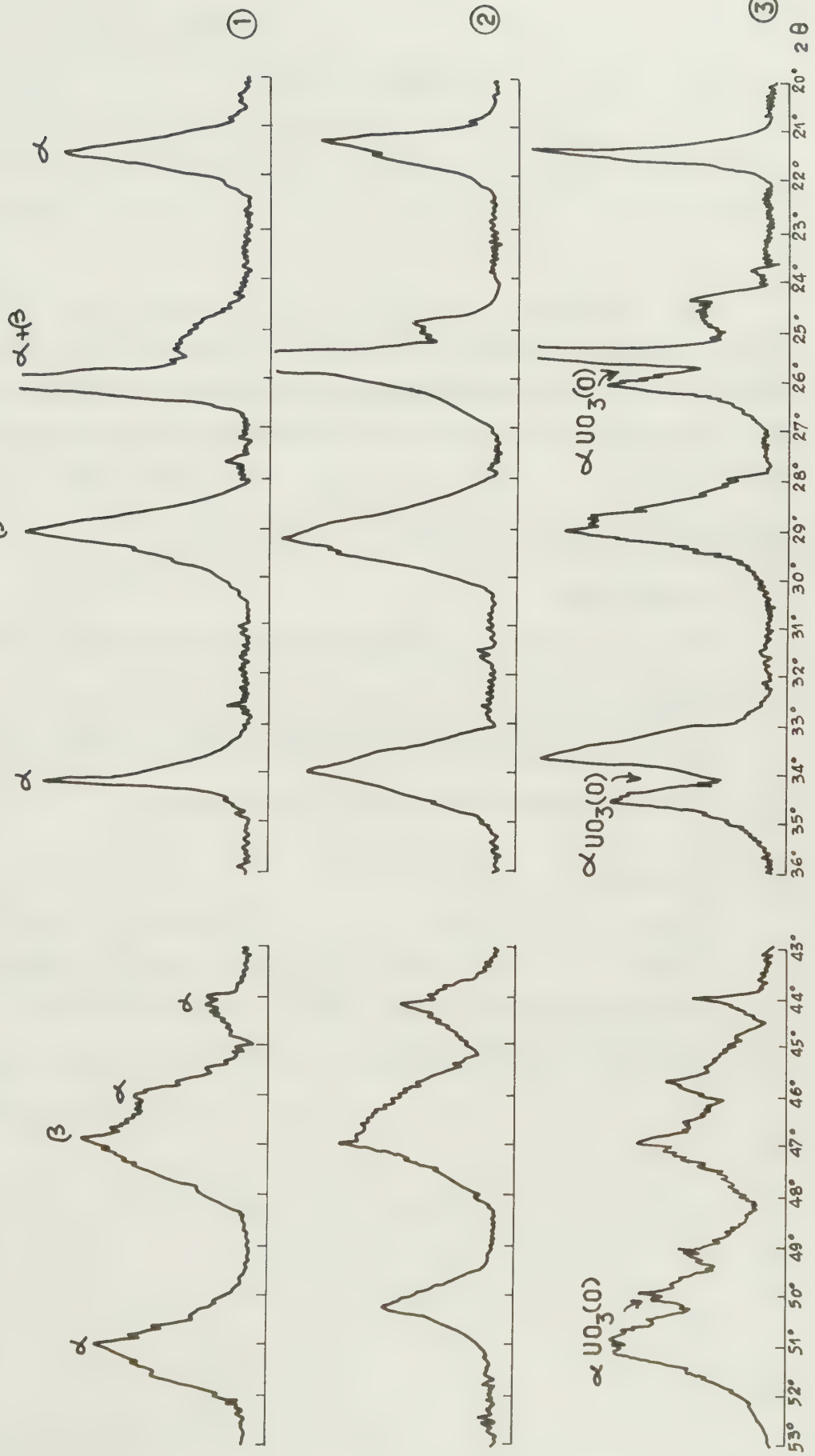
- de 0 à 200° les principaux pics de diffraction du β UO_3 sont présents mais très diffus la partie principale est composée d' UO_3 amorphe ; de 350 à 450° les pics sont moins diffus, puis la cristallisation devient évidente. A partir de 450° à 500° il se forme de l' α UO_3 puis de l' $\text{UO}_{2,92}$.

On peut donc penser que l' α UO_3 (H) présent dans le β UO_3 , provient d'une surchauffe de l' UO_3 amorphe résiduel.

① Partie D . Synthétique $\beta \text{UO}_3\Omega + \alpha \text{UO}_3(\text{H})$

② Partie D . Fabrication Industrielle

③ Partie D . Synthétique $\beta \text{UO}_3\Omega + (\alpha \text{UO}_3(\text{O}) = \text{UO}_2\text{g})$



B) METHODE DE DOSAGE

de l' α UO_3 (H) dans le β $\text{UO}_3 - 0,5 \text{ H}_2\text{O}$

=====

Ayant constaté la présence de l' α UO_3 hexagonal dans le β UO_3 $\curvearrowright$, il importe maintenant d'établir une méthode de dosage quantitatif de ces α UO_3 (H) applicable à un contrôle de routine en production industrielle. Elle doit donc être simple, rapide et assurer une fiabilité compatible avec les impératifs de production (12).

1. - EXPOSE DE LA METHODE

11. Appareillage

Nous avons utilisé un diffractomètre équipé d'un compteur GEIGER MULLER^{..} à baie d'enregistrement.

La source de rayons X étant un tube à cathode de cuivre avec filtre de nickel (sélection des raies $K \alpha$ du Cu) - Fentes de 1, 2 et 3° .

Tension appliquée 40 KV avec un débit de 20 mA.

12. Principe

On évalue les intensités des raies de diffractions caractéristiques de la phase α UO_3 (H) par rapport à celles des raies de diffraction d'un étalon interne spécialement choisi, la détermination des teneurs est obtenue par interpolation sur une courbe d'étalonnage.

13. Quelques rappels Théoriques (13)

Soit un échantillon composé de n. phases cristallines et soit m. la phase plus particulièrement étudiée dont la concentration est C_m .

On suppose le mélange parfaitement homogène, des grains de l'ordre de 5 microns et sans orientation préférentielle. Considérons une raie de diffraction caractéristique de la phase m. dont l'angle de BRAGG est θ_m l'intensité de la raie de diffraction considérée peut s'exprimer par :

$$i_m = C_m q_m K(\theta_m) I_o \quad - 1 -$$

- I_o représente l'intensité du faisceau incident.
- C_m la concentration massique de la phase m.
- q_m un facteur dépendant de la raie et de la nature de la phase m.
- $K(\theta_m)$ étant un facteur d'absorption indépendant de la nature de la phase m, mais dépendant de la géométrie du montage et de l'angle de BRAGG θ_m

$$\text{d'où : } C_m = i_m \cdot \frac{1}{q_m K(\theta_m)} \cdot \frac{1}{I_o} \quad - 2 -$$

Pour déterminer C_m à partir de la mesure de i_m , on mesure l'intensité i'_m de la même raie pour un échantillon de concentration connue c'_m

on obtient :

$$C'_m = i'_m \cdot \frac{1}{q_m K'(\theta_m)} \cdot \frac{1}{I'_o} \quad - 3 -$$

$$\text{d'où } \frac{C_m}{C'_m} = \frac{i_m}{i'_m} \cdot \frac{K'(\theta_m)}{K(\theta_m)} \cdot \frac{I_o}{I'_o} \quad - 4 -$$

Pour une alimentation stabilisée on peut considérer l'intensité du faisceau incident comme constante :

$$I_o = I'_o$$

Si d'autre part on opère avec le même montage, ce qui est le cas

$$K = K'$$

$$\text{d'où : } \frac{C_m}{C'_m} = \frac{i_m}{i'_m} \quad - 5 -$$

La méthode de l'étalon interne permet de s'affranchir des variations éventuelles de composition de la matrice qui pourraient intervenir dans les phénomènes d'absorption.

Si l'on pose :

$$\frac{i_m}{i_r} = \frac{C_m}{C_r} \cdot \frac{q_m}{q_r} \cdot \frac{K(\theta_m)}{K(\theta_r)}$$

$$\frac{i'_m}{i'_r} = \frac{C'_m}{C'_r} \cdot \frac{q_m}{q_r} \cdot \frac{K'(\theta_m)}{K'(\theta_r)}$$

où i_r est l'intensité de la raie de diffraction de l'élément de référence.

Si les raies caractéristiques des phases m et r sont proches l'une de l'autre :

$$\frac{K(\theta_m)}{K'(\theta_r)} = \frac{K'(\theta_m)}{K'(\theta_r)} = 1$$

d'où :

$$C_m = \left(\frac{C'_m}{C'_r} \cdot \frac{i'_r}{i'_m} \right) C_r \frac{i_m}{i_r}$$

donc C_m est proportionnel au rapport $\frac{i_m}{i_r}$ si à toute une série d'échantillon on ajoute la même proportion de poudre de référence.

KLUG estime que l'erreur peut être inférieure à 2 % en utilisant un compteur G.M. avec numérateur et si la taille des cristallites est inférieure à 5 microns, mais ne descend pas au dessous de $0,1 \mu$.

14. Choix des raies caractéristiques

141. Standard interne

Le choix de l'étalon interne doit répondre à deux exigences :

- présenter un diagramme tel que ses réflexions principales n'interfèrent pas avec celles de l'échantillon, et que ses raies caractéristiques soient assez proches de celles de l' $\alpha \text{ UO}_3$ (H).
- présenter un coefficient d'absorption aux rayons X très voisin de ceux de l' $\alpha \text{ UO}_3$ (H) et du $\beta \text{ UO}_3$.

C'est pour satisfaire à ces critères que nous avons choisi comme étalon interne : l' UO_2 cristallisant dans le système cubique. Il doit être stoechiométrique et ne présenter aucune raie parasite de diffraction ; l' UO_2 stoechiométrique cristallise dans le système cubique face centrée.

142. Le tableau suivant rassemble les raies caractéristiques de l' αUO_3 (H) , $\beta \text{UO}_3 - 0,5 \text{H}_2\text{O}$, UO_2 et les observations que l'on peut retenir pour la suite de la méthode.

αUO_3 (H)		$\beta \text{UO}_3 (0,5 - 0,6)\text{H}_2\text{O}$	Etalon interne UO_2		OBSERVATIONS
(hkl)	θ°	θ°	(hkl)	θ°	
(001)	10°,69	12°,41			raie intense à retenir pour la détection d' αUO_3 (H)
(100)	13°,03	13°,06			superposition : raies inutilisables
		14°,51	(111)	14°,14	raies trop proches : inutilisables
(101)	16°,99		(200)	16°,38	couple de raies à retenir
(002)	21°,80				
(110)	22°,92	23°,22			superposition partielle
			(220)	23°,50	raies inutilisables
(111)	25°,60		(311)	27°,88	couple de raies à retenir

Nous pouvons donc retenir comme raies analytiques, les raies de diffraction correspondant aux angles :

a) (001) $\theta = 10^\circ,69$ pour l' αUO_3 (H)

Raie utilisée pour s'assurer de la probabilité de présence de l' αUO_3 .

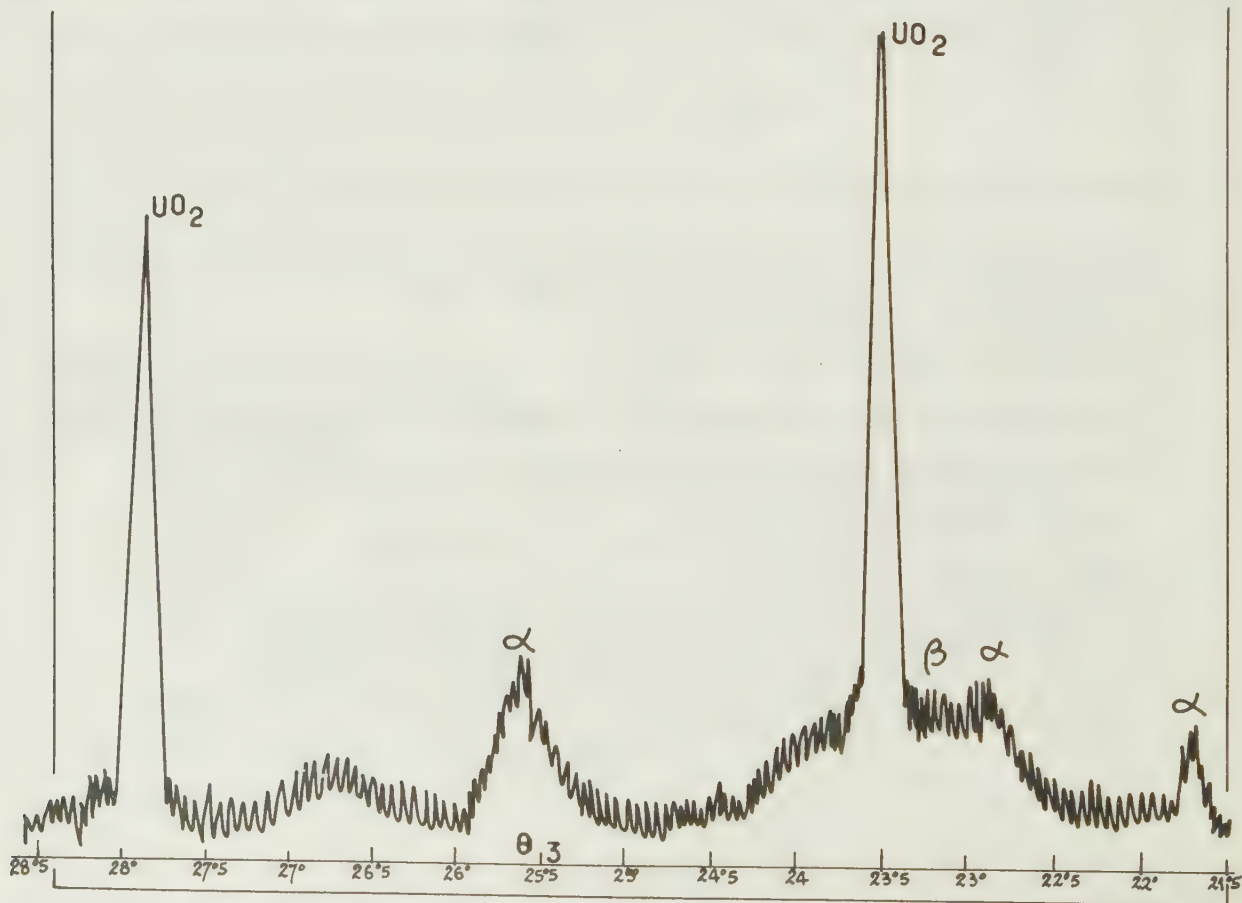
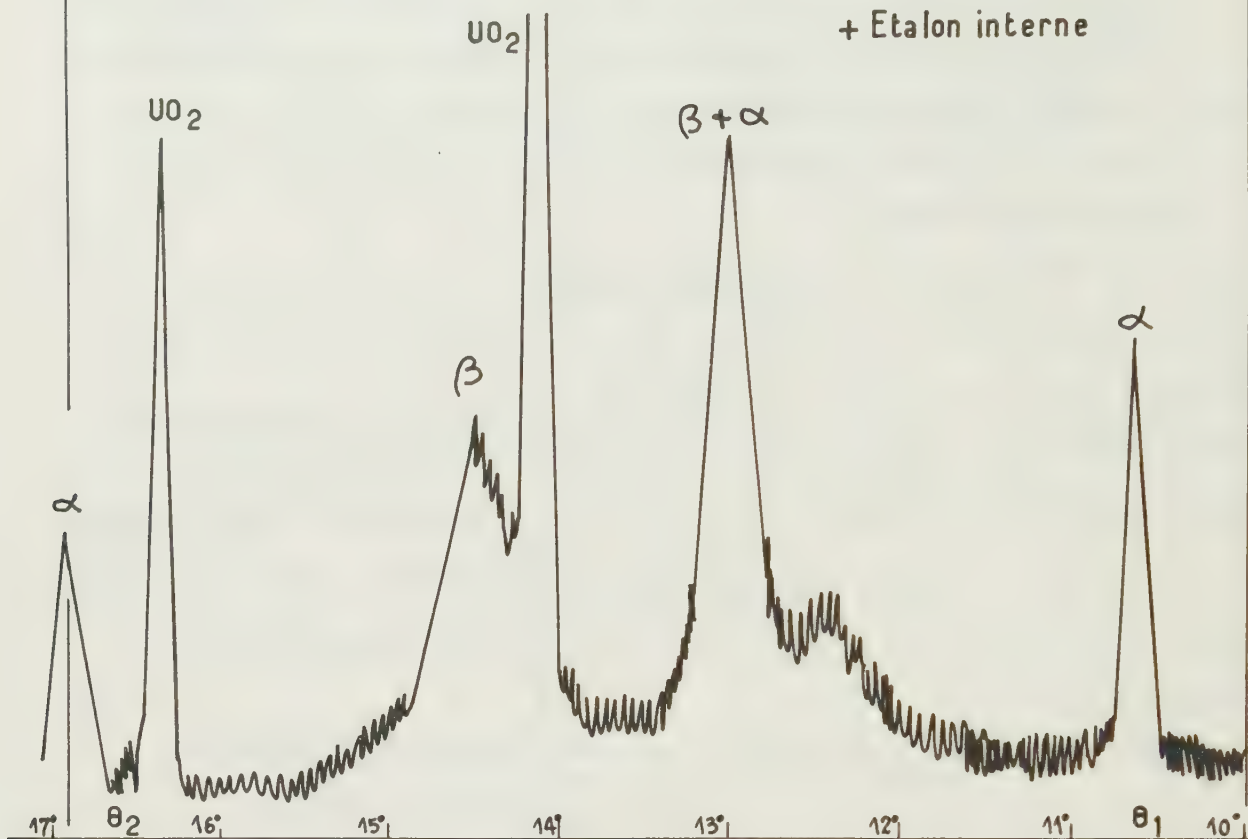
On peut éventuellement faire son rapport d'intensité avec la raie d' UO_2 (200) $\theta'_1 = 16^\circ,38$

b) Les doublets analytiques

αUO_3 (H) - (101) $\theta_1 = 16^\circ,99$ et UO_2 - (200) $\theta'_1 = 16^\circ,38$

αUO_3 (H) - (111) $\theta_2 = 25^\circ,60$ et UO_2 - (311) $\theta'_2 = 27^\circ,88$

DIAGRAMME de la partie D: $\alpha \text{UO}_3(\text{H}) + \text{UO}_2 + (\beta \text{UO}_3 - 0,5 \text{H}_2\text{O})$
+ Etalon interne



Remarques

- 1) Les valeurs des angles sont exprimées avec une précision de $0,03^\circ$ calculée sur les performances de notre appareillage.
- 2) Les raies (101) et (111) de l' α UO_3 permettent de déterminer comme nous l'avons vu précédemment si l'on est en présence de l' α UO_3 (H) ou α UO_3 (O).

2. - PREPARATION DES ETALONS

Après avoir préparé un α UO_3 (H) comme indiqué dans la première partie, nous avons réalisé une gamme étalon obtenue en mélangeant à un β $\text{UO}_3 - 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ exempt d' α UO_3 (H) pris pour blanc :

1,5 - 2,5 - 5 - 10 - 15 - 20 - 25 - 30 - 35 - et 40 % d' α UO_3 (H)

De plus, à chaque étalon nous avons ajouté 20 % d' UO_2 . L'ensemble a été soumis à un broyage modéré permettant une homogénéisation poussée et l'obtention de cristallites $\leq$ à 5μ .

3. - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Ils sont préparés de la même manière que les étalons. Après ajout de 20 % d' UO_2 on homogénéise le mélange par un broyage convenable. Il est à remarquer qu'un broyage trop poussé entraînerait des modifications structurales très importantes, tant pour le β UO_3 ($\curvearrowright$) que pour l' UO_2 se traduisant sur le diagramme par la disparition ou le dédoublement de certaines réflexions et l'apparition d'autres raies de diffraction, voir même l'obtention d'un état très voisin de l'amorphisme dans le cas du β $\text{UO}_3 - 0,5 \text{ H}_2\text{O}$.

4. - RESULTATS OBTENUS

On procède soit à une mesure par comptage des intensités, soit à une mesure par planimétrie des pics des réflexions $\theta - \theta_1 - \theta_2$.

Il convient de soustraire le fond continu - Après mesure de l'intensité des raies de l' α UO_3 (H) et de l' UO_2 , on fait leur rapport et on trace la courbe des concentrations en fonction du rapport $\frac{i_m}{i_r}$

Après examen des réflexions $\theta - \theta_1$ et θ_2 nous pouvons faire les remarques suivantes :

41. PLAN (001) - $\theta = 10^{\circ}69 \pm 0,03$

Cette réflexion correspond au maximum de sensibilité de la méthode puisqu'elle permet de détecter 1,5 % de l' α UO_3 . Cependant si elle donne une reproductibilité acceptable, il est préférable d'utiliser la réflexion θ_2 pour obtenir le maximum de précision dans la mesure.

On peut donc considérer la réflexion (001) comme excellente pour l'analyse semi-quantitative.

On fait son rapport d'intensité avec celle de la réflexion (200) à

$\theta' = 16^{\circ},38 \pm 0,03$ de l' UO_2 .

42. PLAN (101) - $\theta_1 = 16^{\circ}99 \pm 0,03$

On se rapporte à la raie $\theta' = 16^{\circ},38$ (200) du standard interne

Couple idéal de mesure en apparence car les réflexions de l'échantillon et de l'étalon interne sont très proches. Cependant, si cette réflexion (101) peut être utilisée pour les fortes teneurs en α UO_3 (H) elle doit être abandonnée pour les valeurs < 20 % car dans ce cas, l'intensité de la réflexion (101) de l' α UO_3 est perturbée par celle de la réflexion (200) de l' UO_2 -

43. PLAN (111) - $\theta_2 = 25^{\circ}60 \pm 0,03$

On se rapporte à la réflexion (311) $\theta' = 27^{\circ}88$ de l' UO_2

C'est la réflexion (111) de l' α UO_3 qui doit être retenue pour les mesures car elle donne la meilleure reproductibilité ce, avec une sensibilité satisfaisante.

Remarque

Il est favorable aux résultats de tracer la courbe des moyennes des intensités obtenues pour les réflexions (001) et (111) en fonction du pourcentage d' α UO_3 (H) après s'être assuré de la concordance des teneurs en α UO_3 , obtenues séparément pour les réflexions (001) et (111).

44. TABLEAUX DES RESULTATS

Tableau n° I

Il donne les résultats que nous avons obtenus par mesures planimétriques pour les réflexions (001) et (111) de l' α UO_3 (H),

L'écart type et l'erreur quadratique moyenne sur l'intensité enregistrée pour chaque pourcentage d' α UO_3 (H),

L'intensité $\bar{I}$ est la moyenne de 7 mesures.

Tableau n° II

Il donne les résultats obtenus en pourcentage sur onze déterminations d'une même teneur, ainsi que l'écart type et l'erreur quadratique moyenne et ce pour trois échantillons de teneur échelonnée en $\alpha \text{ UO}_3 \text{ (H)}$

- l'Intensité I est donnée par le rapport $\frac{i_m}{i_r}$

45. COURBES

Courbe n° 1 : Courbe d'étalonnage obtenue avec la réflexion (001)

" n° 2 : " " " " (111)

" n° 3 : " " " avec la moyenne des réflexions
(001) et (111)

T A B L E A U N° I

REPRODUCTIBILITE DE L'INTENSITE ENREGISTREE
POUR CHAQUE ETALON

=====

$\alpha \text{ UO}_3 \text{ (H)}$	R E F L E X I O N (001)			R E F L E X I O N (111)		
%	$\bar{I}$	$\sqrt{I}$	%	$\bar{I}$	$\sqrt{I}$	$\sqrt{I}$ %
1,5	0,054	4,7	8,7	0,067	4,0	6,0
2,5	0,094	6,2	6,5	0,118	4,7	4,0
5	0,148	10,5	7,1	0,192	9,4	4,9
10	0,267	11,2	4,2	0,39	7,4	1,9
15	0,387	10,3	2,6	0,543	10,9	2,0
20	0,522	18,9	3,6	0,754	14,3	1,9
25	0,638	23,9	3,8	0,935	15,0	1,6
30	0,756	44,4	3,9	1,087	15,2	1,4
35	0,887	8,4	0,7	1,311	11,8	0,9
40	1,01	9,1	0,9	1,48	11,8	0,8

$\sqrt{I}$ Moyen de la METHODE	$\bar{I}$ de la Reflexion (001) : $\sqrt{I} \theta_1 = 4,2 \%$
	$\bar{I}$ de la Reflexion (111) : $\sqrt{I} \theta_3 = 2,5 \%$

$$I = \frac{i_m}{i_r} \quad \text{et} \quad \bar{I} = \text{moyenne de 7 mesures}$$

T A B L E A U N° II

REPRODUCTIBILITE DE LA METHODE

ECHANTILLON n° I		ECHANTILLON n° II		ECHANTILLON n° III	
I	$\alpha \text{ UO}_3 \%$	I	$\alpha \text{ UO}_3 \%$	I	$\alpha \text{ UO}_3 \%$
0,54	14,5	1,050	28,5	0,246	6,2
0,589	15,8	1,063	28,8	0,219	5,4
0,543	14,5	1,036	28	0,249	6,5
0,55	14,8	996	27	0,230	6
0,534	14,2	1,077	29	0,219	5,6
0,571	15,2	1,008	27,5	0,216	5,5
0,571	15,2	1,036	28	0,209	5,2
0,583	15,6	1,056	28,8	0,246	6,2
0,543	14,5	1,043	28,2	0,200	5
0,586	15,7	0,982	27	0,198	5
0,586	15,7	1,008	27,5	0,238	6
%	15,1		28,1		5,7
9	0,186	0,240		0,156	
9.	1,20 %	0,85 %		2,74 %	

$$I = \frac{i_m}{i_r}$$

5.- PRECISION DE LA METHODE

Nous avons préparé trois échantillons synthétiques contenant respectivement 5 - 15 et 30 % d' α UO_3 (H) sur lesquels nous avons effectué 11 mesures d'intensité de la réflexion (111).

Nous avons alors calculé l'écart type σ

$$\sigma^2 = \frac{\sum (X - X_0)^2}{n - 1} \quad X_0 = \bar{X}$$

et l'erreur quadratique moyenne - σ'

$$\text{telle que } \sigma' = \frac{100 \sigma}{X_0}$$

d'où les résultats :

% α UO_3	5	15	30
σ	0,156	0,186	0,240
σ'	2,7 %	1,2 %	0,85 %

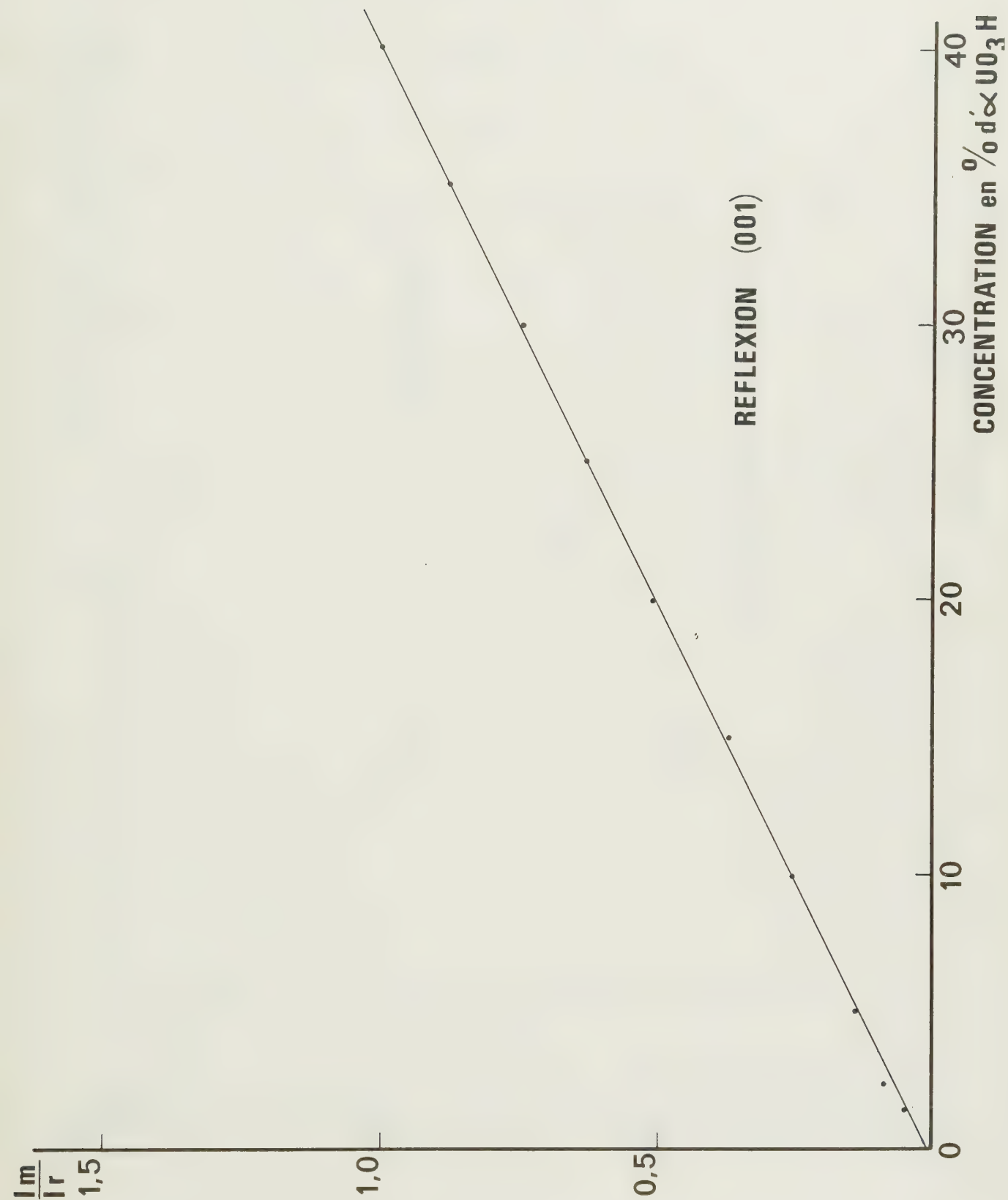
Voici à titre indicatif quelques résultats de dosage effectués sur des β UO_3 (r) de production

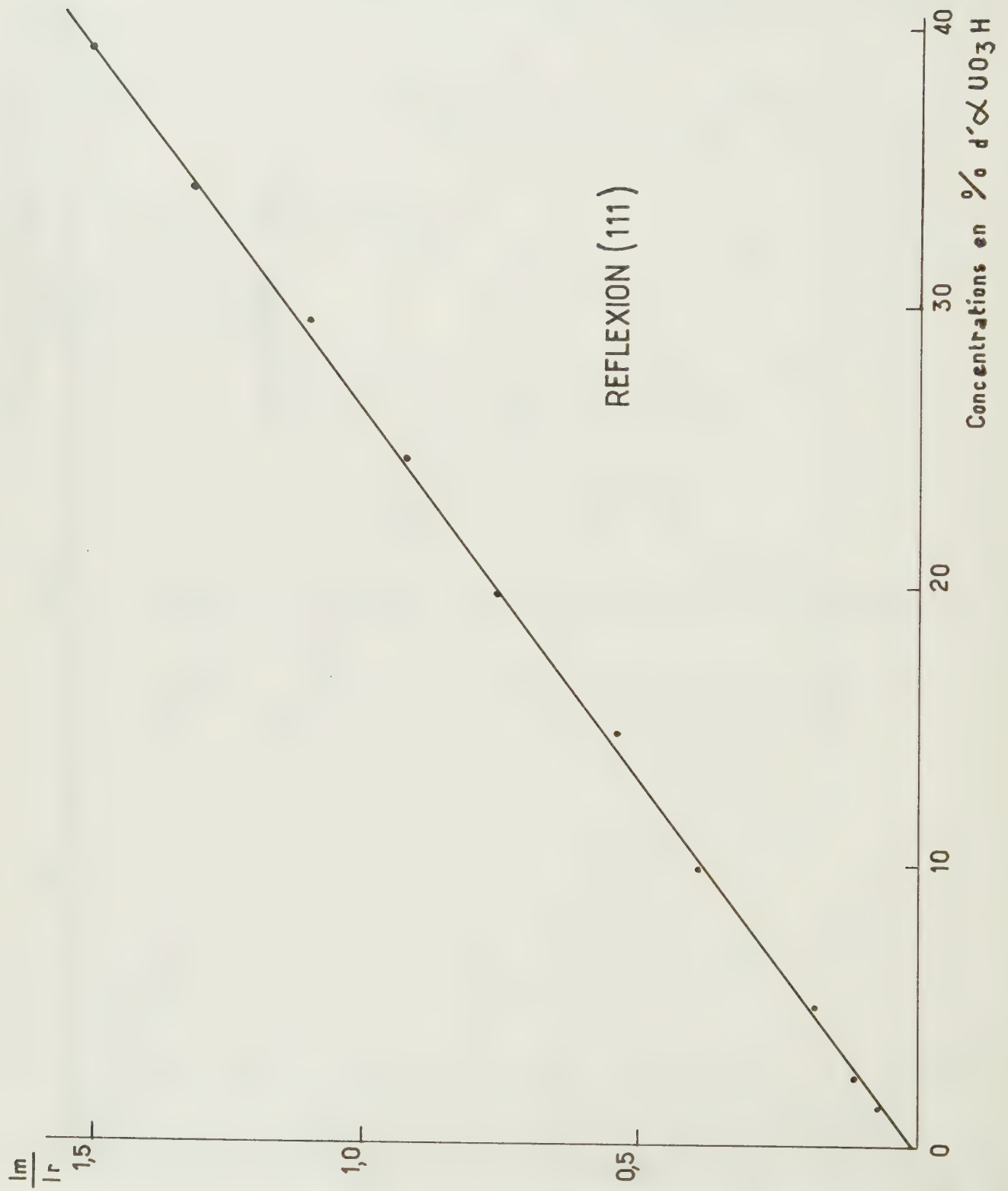
LOT N°	TENEURS en α UO_3 en %	OBSERVATIONS
I	38 à 41	) 3 lots de démarrage de la fabrication marche normale incident de marche
II	26 à 32	
III	18 à 24	
IV	< 1,5 à 2,5	
V	4 à 8	
VI	18 à 23	

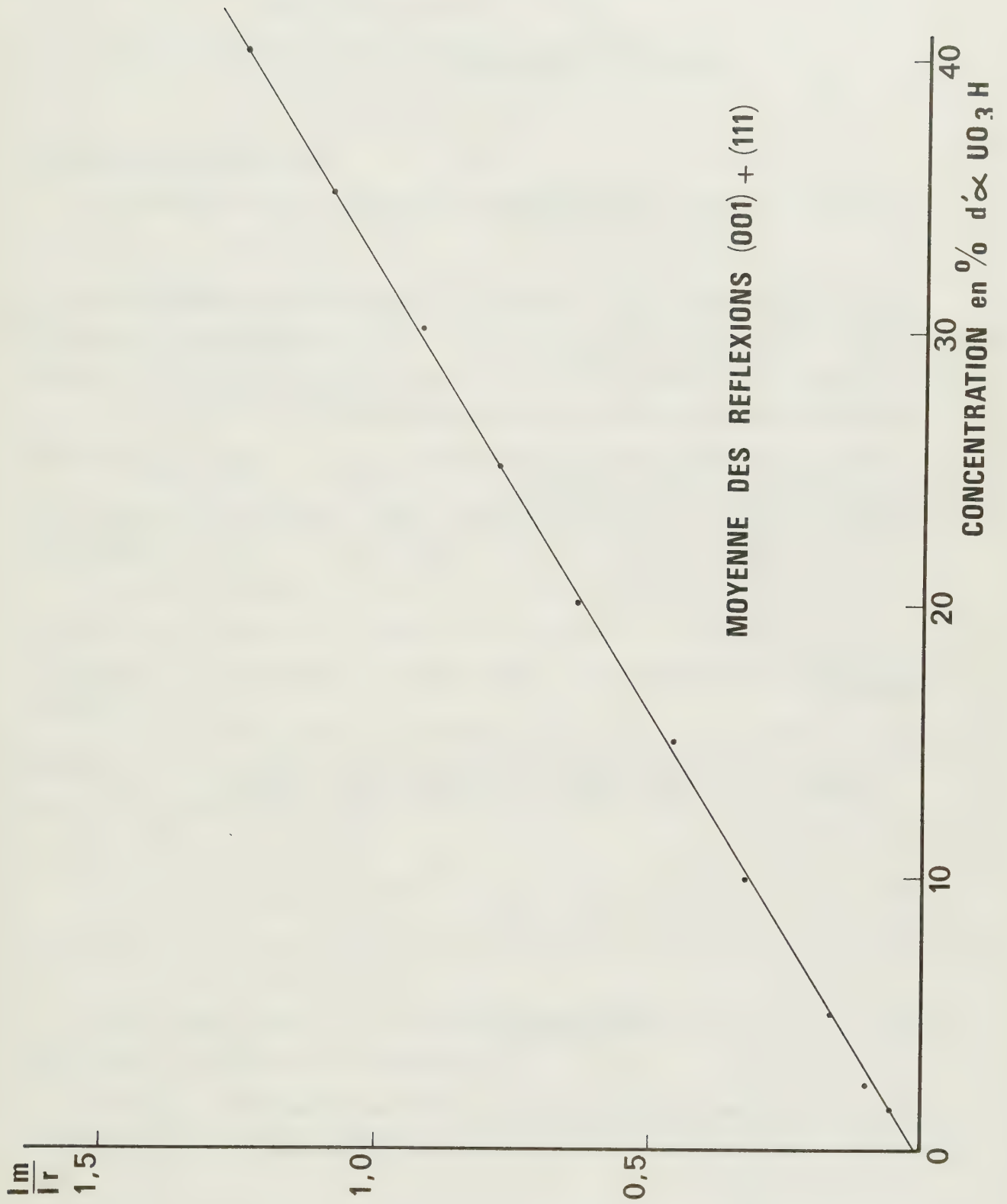
6.- CONCLUSION

Cette méthode a l'avantage de permettre l'identification de l' α UO_3 hexagonal en observant la réflexion (101), d'obtenir une analyse semi-quantitative avec un seuil de détection de 1,5 % d' α UO_3 en utilisant la réflexion (001) ; enfin l'analyse quantitative avec une précision de 0,8 à 2,7 % (selon l'angle de diffraction) par la mesure de l'intensité de la réflexion (111) de l' α UO_3 (H) rapportée à celle de la réflexion (311) de l' UO_2 étalon interne.

Depuis Novembre 69 notre méthode est appliquée quotidiennement en contrôle de routine des UO_3 de fabrication.







C H A P I T R E II

ESSAIS EN LABORATOIRE

A) INTRODUCTION

Après avoir déterminé qualitativement et quantitativement la présence d' α UO_3 (H) dans le β $\text{UO}_3 - 0,5 \text{ H}_2\text{O}$, il était indispensable d'étudier l'influence de cet α UO_3 (H) sur les réactions généralement appliquées en fabrication : Réduction et Fluoruration.

Pour ce faire nous avons procédé successivement aux :

- Cinétiques comparatives de réduction des α UO_3 et β UO_3 par H_2 non craqué (procédé utilisé en fabrication).
- Réactivités comparatives des UO_2 ainsi obtenus vis-à-vis de l'oxygène.
- Cinétiques de Fluoruration par voie aqueuse des UO_2 provenant de l' α UO_3 (H) et du β $\text{UO}_3 - 0,5 \text{ H}_2\text{O}$.

REMARQUE :

Par la suite et pour en faciliter l'écriture nous désignerons par :

UO_2 (de α)	les	UO_2	provenant	de	la	réduction	d' α UO_3 (H)
UO_2 (de β)	"	"	"	"	"	de	β $\text{UO}_3 - 0,5 \text{ H}_2\text{O}$.

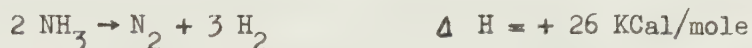
B) CINETIQUE DE REDUCTION PAR H_3N (NON CRAQUE)

d' α UO_3 (H) et de β $UO_3 - 0,5 H_2O$

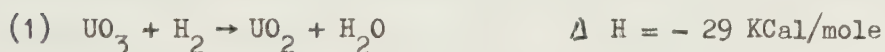
=====

1. - PROCESSUS DE LA REDUCTION

La réduction par l'ammoniac non craqué se déroule selon le processus (3) :



Cette réaction est endothermique alors que la réaction principale :



est fortement exothermique.

Effectivement, au contact de l' UO_3 l'ammoniac gazeux se décompose en ses éléments et l' UO_3 réagit de façon plus régulière qu'avec l'ammoniac craqué ou le mélange $N_2 + H_2$.

Dans la réalité la réaction (1) se fait par étapes successives qui amènent avec le départ de l'oxygène une modification du système cristallin qui d'hexagonal devient cubique. On peut résumer les transformations subies dans le tableau suivant :

MONOCLINIQUE	HEXAGONAL	ORTHORHOMBIQUE	TETRAGONAL	CUBIQUE
$\beta UO_3 - 0,5 H_2O \rightarrow UO_3 (H) \rightarrow UO_{2,90} \rightarrow UO_{2,66} \rightarrow UO_{2,54} \rightarrow UO_{2,37} \rightarrow UO_{2,14} \rightarrow UO_{2,00}$ $\alpha UO_3 (H) \rightarrow$				

Nous avons dressé ce tableau en nous servant des observations faites par V.V. RACHEV (15) COPPOLA (18) HOESTRA (10).

- l' $UO_{2,00}$ stoechiométrique obtenu, se réoxyde spontanément à l'air, aussi il convient de le stabiliser de façon à éviter l'effet pyrophorique, en atmosphère de N_2 .

2. - APPAREILLAGE

Pour l'étude de la réduction nous avons monté le réacteur représenté par le schéma de la page 34.

- Les fours tubulaires en Monel sont à surface de chauffe à gradients thermiques régulés par un ensemble équipé de transistors donnant ainsi une température stable et continue sur une longueur de 40 cm.
- Nous avons utilisé deux diamètres de fours de réduction, faisant ainsi varier quelque peu, les conditions technologiques de la réaction.

FOUR	DIAMETRE	LONGUEUR	VOLUME	MATIERE
A	39 m/m	855 m/m	1020 Cm ³	Monel
B	49 "	740 "	1330 "	"

- Les fluides utilisés doivent au préalable être débarrassés de toutes traces d'humidité par passage sur ponce sulfurique.

3. - MODE OPERATOIRE

Après avoir pesé deux grammes d' α UO_3 et de β UO_3 , réduits en poudre, on les place dans des nacelles en platine.

- Le porte nacelles (4) est introduit dans le four de réduction (3) préalablement amené à la température désirée (un prébalayage des fluides est indispensable avant toute opération afin de chasser l'air ou le NH_3 résiduel).
- Le débit de NH_3 est réglé à 30 litres/heure.
- La réduction terminée on transfère les échantillons dans le four de stabilisation (5) par simple déplacement du porte-nacelles.
- Le débit d'azote est fixé à 50 l/h.
- Le four de stabilisation est maintenu à 100°C pendant 7 heures puis il revient progressivement à la température ambiante.
- Le séjour total des échantillons en atmosphère stabilisatrice est de 14 heures.
- Les échantillons sont ensuite homogénéisés sur agitateur, puis préparés pour le dosage de $1' \text{UO}_2$.
- Ce dosage est effectué selon la méthode décrite au 1er chapitre.

REMARQUES : Comme étalon interne nous avons choisi le trioxyde d'uranium dénitré (γ UO_3) ajouté dans une proportion de 20 % .

- Les raies de mesure utilisées sont :

pour l' UO_2 la réflexion (111) à $2\theta = 28^\circ 25$.

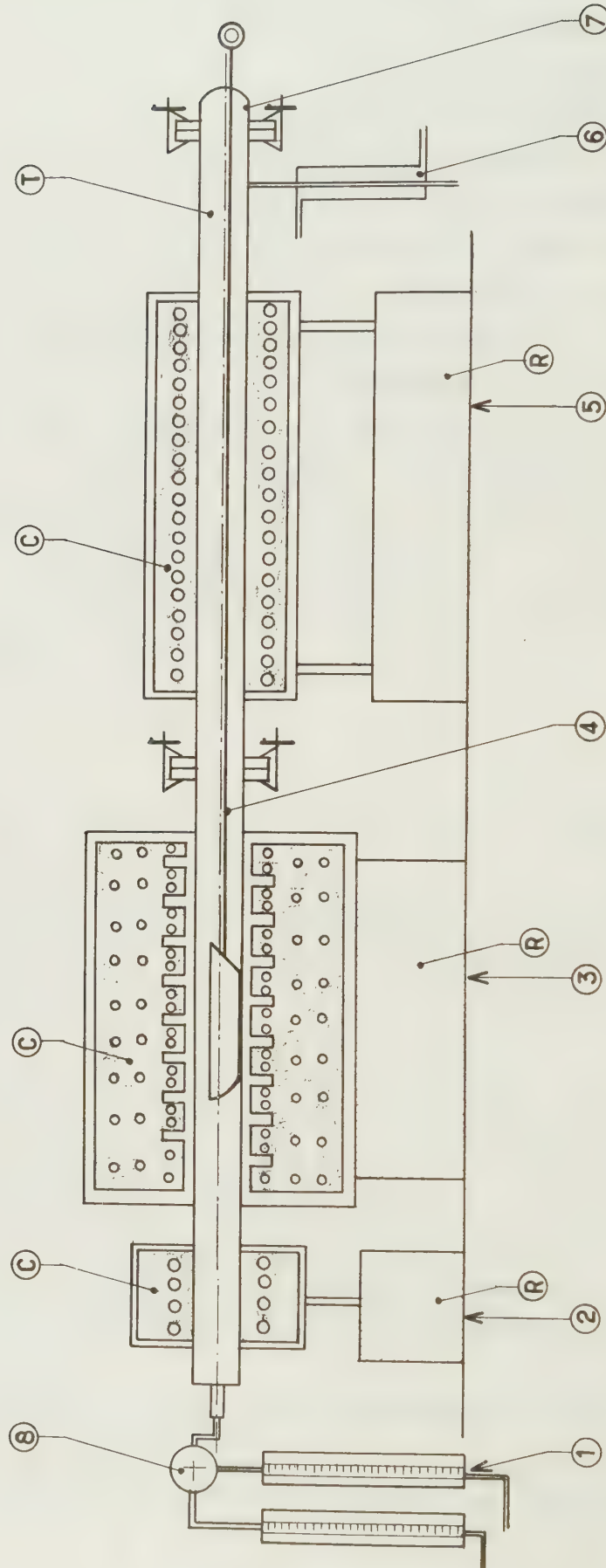
pour le γ UO_3 la réflexion (150-200) à $2\theta = 25^\circ 78$.

- Les UO_2 étant obtenus dans des conditions de températures très différentes (de 400 à 750°) il convient de s'assurer de la constance de la proportionnalité de l'intensité de la réflexion (111) de l' UO_2 , quelque soit la température de réduction de l' UO_3 (nos vérifications n'ont pas fait apparaître un écart supérieur à 2 %).

Il est possible de s'affranchir de cette hypothèse en établissant, pour chaque gradient de température, une courbe d'étalonnage.

- Il est possible de vérifier le rapport $\frac{0}{0}$ soit par l'examen de la réflexion (311) à $2\theta = 55^\circ 76$ de l' UO_2 (voir les explications page 43) soit par détermination à la thermobalance ou par gravimétrie.

Montage du Réacteur pour l'Étude des Cinétiques de Réduction



- | | | | | | |
|---|----------------------------------|---------------------|-----------------------|---------------|---------------------------|
| 1 | Débitmètre pour N_2 et NH_3 | 5 | Four de stabilisation | C | Résistances de chauffage |
| 2 | Four de préchauffage des fluides | 6 | Condenseur | R | Régulateur de température |
| 3 | 7 | Porte de chargement | T | Tube en monel | |
| 4 | Porte-nacelle | 8 | By-pass | | |

4. - CINETIQUES

41 - Nous avons réalisé dans le four A les cinétiques de réduction par NH_3 de $1'\alpha \text{UO}_3$ (H) et du $\beta \text{UO}_3 - 0,5 \text{H}_2\text{O}$ aux températures suivantes :

400 - 450 - 475 - 500 - 550 - 600 - 650 - 700 - 750°C

pour des durées variant de 2 minutes à 15 heures.

Les résultats obtenus sont donnés par les courbes des pages 37 à 41.

De plus nous nous sommes attachés à définir la vitesse de réduction, non seulement par la détermination du pourcentage d' UO_2 obtenu en un temps donné mais également en mettant en évidence, tout au long des réactions de réduction, les diverses phases cristallines présentes. Le tableau de la page 36 est un essai de matérialisation de la présence des phases : hexagonale, orthorhombique + quadratique, et cubique.

42 - OBSERVATIONS SUR LES RESULTATS DES CINETIQUES

On peut diviser les vitesses de réduction en 3 groupes :

1.- de 400 à 475°C

Réduction très lente. Il faut de 15 à 2 heures pour obtenir 100 % d' UO_2 . La phase hexagonale subsiste très longtemps et l'obtention de 100 % d' UO_2 est très lente. Dans ce domaine de températures αUO_3 se transforme plus lentement que βUO_3 .

2.- de 500 à 650°C

La phase cubique UO_2 est obtenue plus rapidement pour le $\beta \text{UO}_3 - 0,5 \text{H}_2\text{O}$ que pour $1'\alpha \text{UO}_3$.

3.- de 675 à 750°C

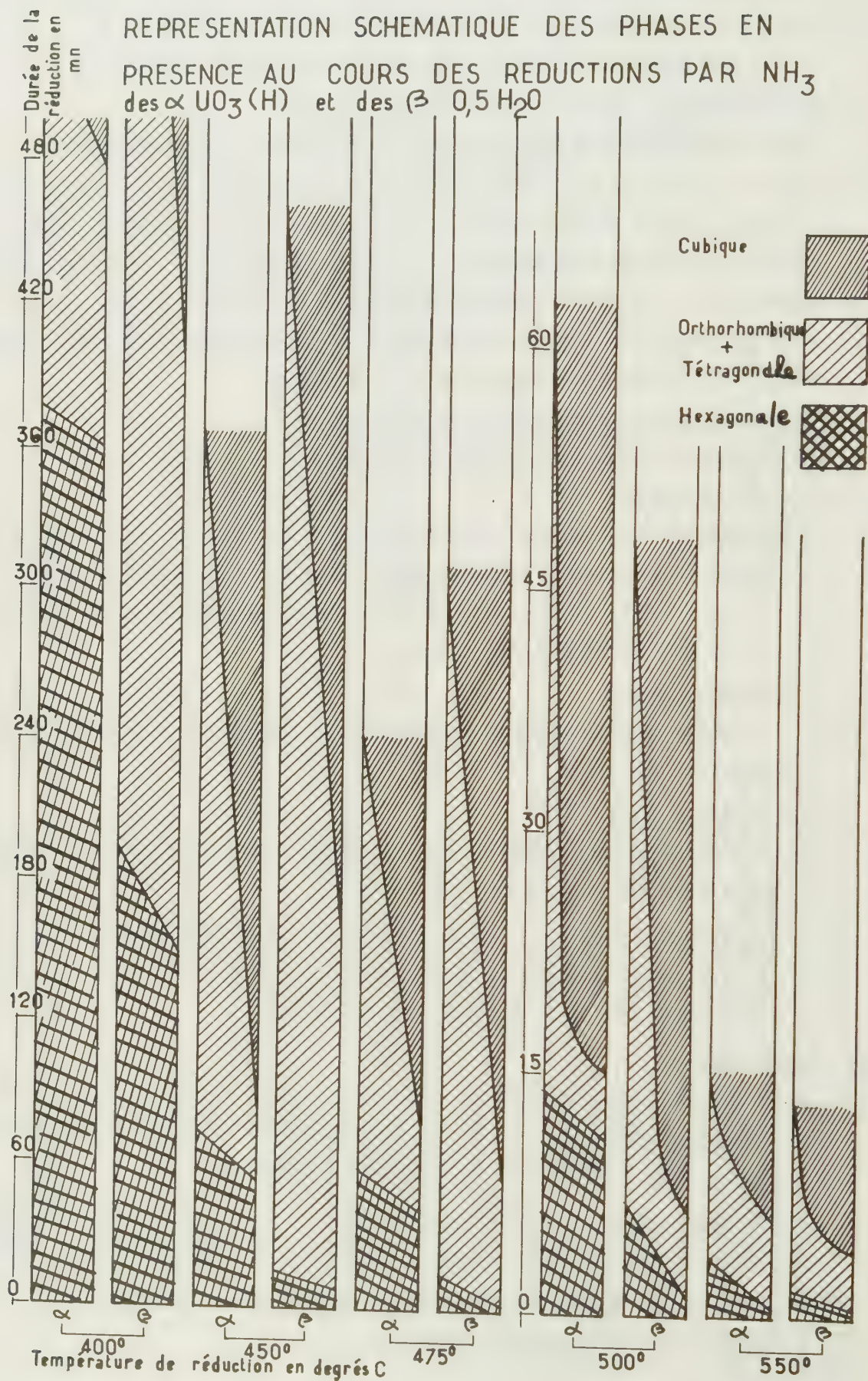
Réduction ultra rapide, dès les premières minutes on obtient 100 % d' UO_2 tant pour $1'\alpha \text{UO}_3$ que pour le βUO_3 .

REMARQUES - Nous avons réalisé une cinétique à 500° dans le four B pour varier les conditions technologiques, dans ce cas $1'\alpha \text{UO}_3$ est réduit plus rapidement que le βUO_3 (voir courbe p. 41).

43 - CONCLUSIONS

La vitesse de réduction est une fonction exponentielle de la température.

- de 400 à 500°C $1'\alpha \text{UO}_3$ (H) se transforme plus rapidement en UO_2 que le βUO_3 mais la réduction dure plus de 2 heures.
- de 500 à 650°C la transformation en UO_2 du βUO_3 est plus rapide que celle de $1'\alpha \text{UO}_3$ (H). La durée moyenne de la réduction est de 20 minutes
- A partir de 675°C la réduction est pratiquement instantanée pour les deux formes cristallines de $1'\text{UO}_3$.



COURBES DES CINETIQUES DE REDUCTION PAR NH_3

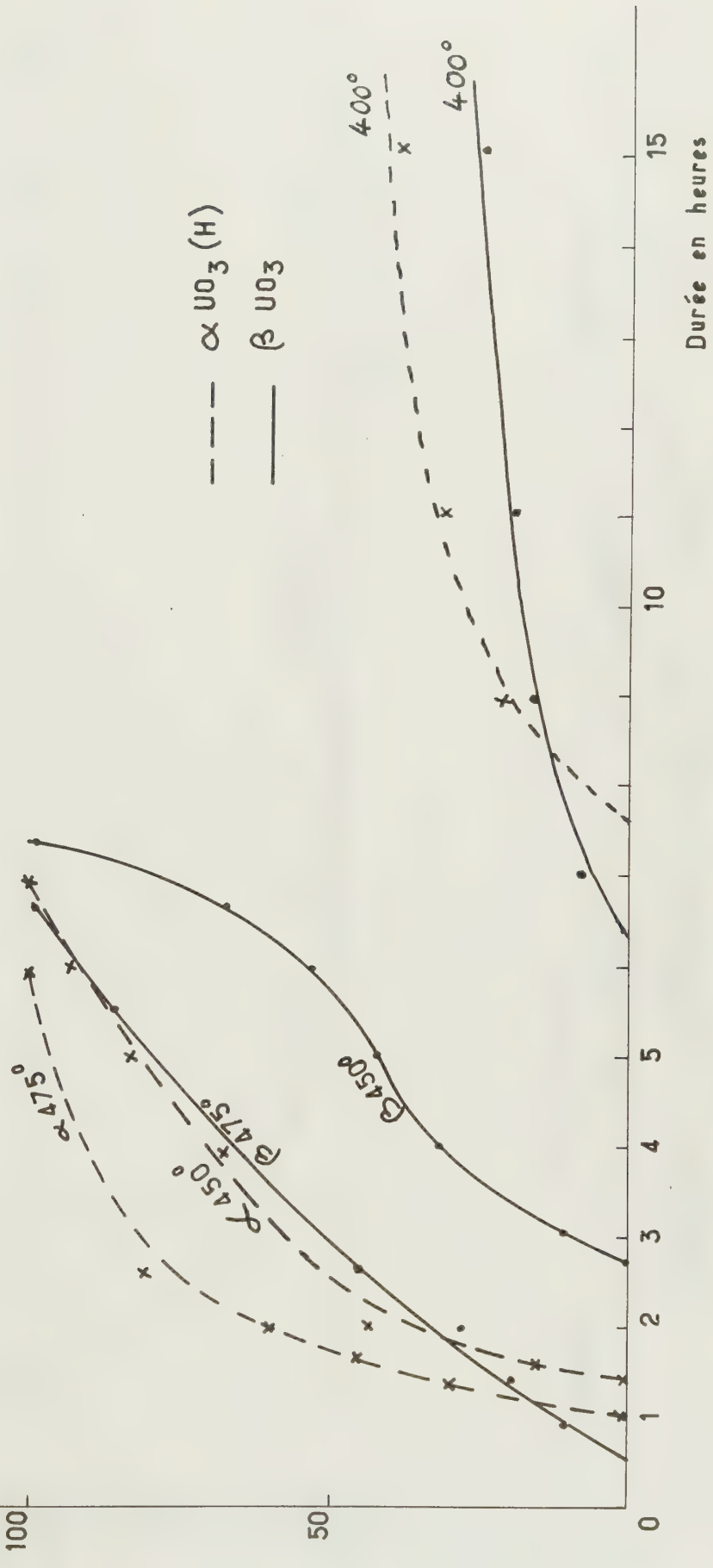
d' $\alpha \text{UO}_3(\text{H})$ et de βUO_3 0,5 . H_2O

à 400°
450°
475°

non Broyés

Four A

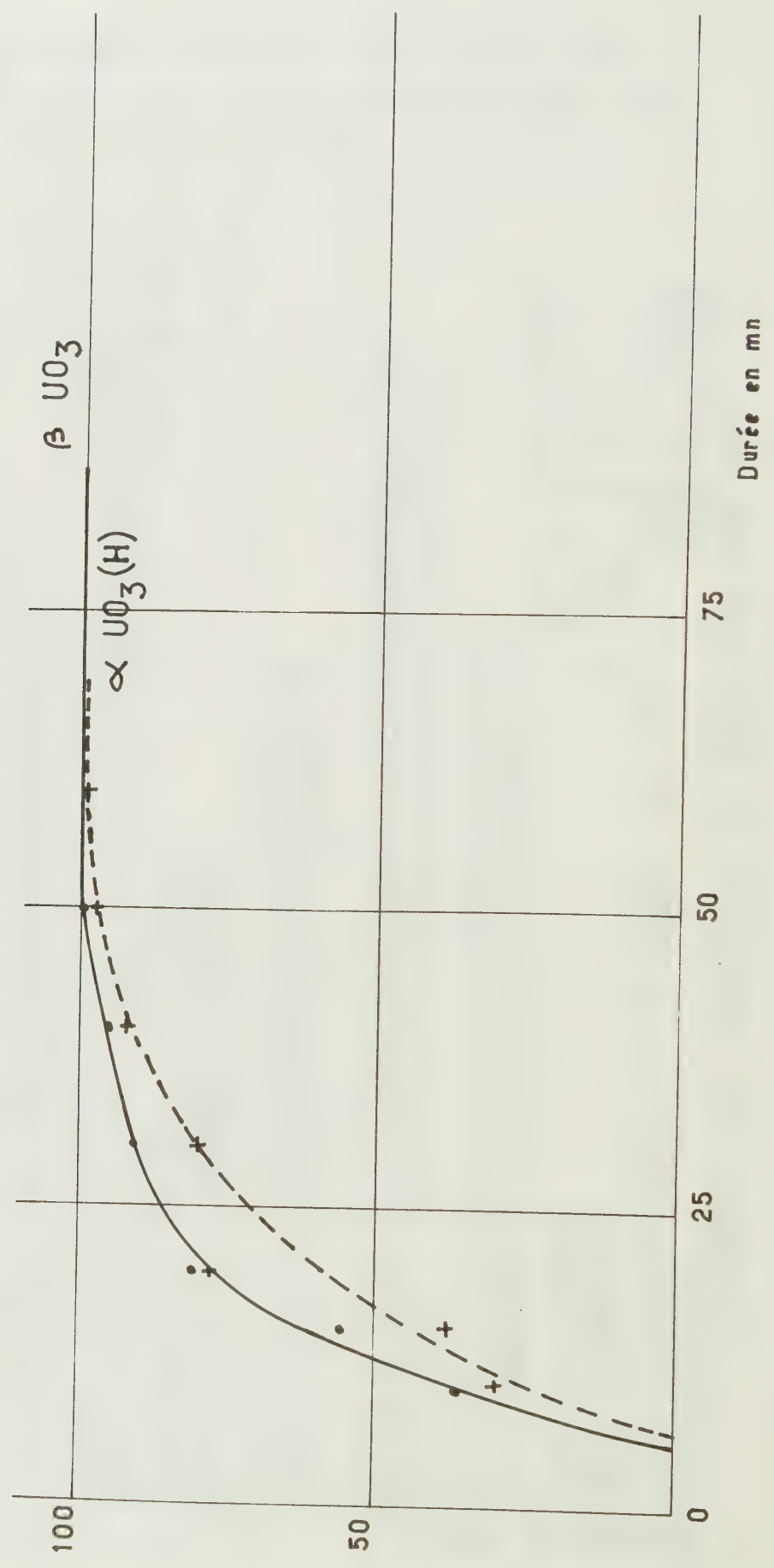
UO_2 Présent en %

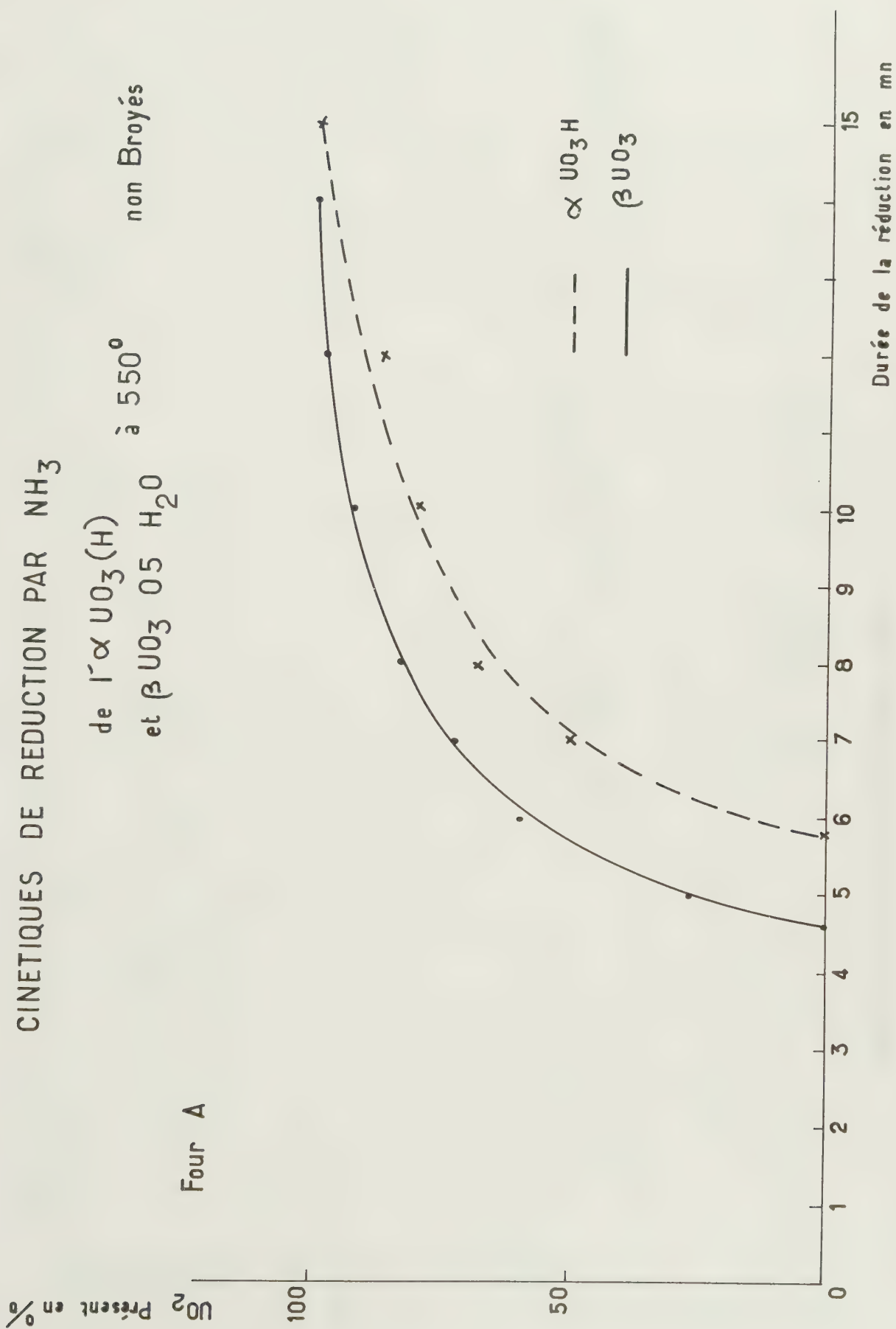


Durée en heures

CINETIQUE DE REDUCTION PAR H_3N A 500°

Four A $d' \propto UO_3(H)$ non broyés
et βUO_3 Tableau n°

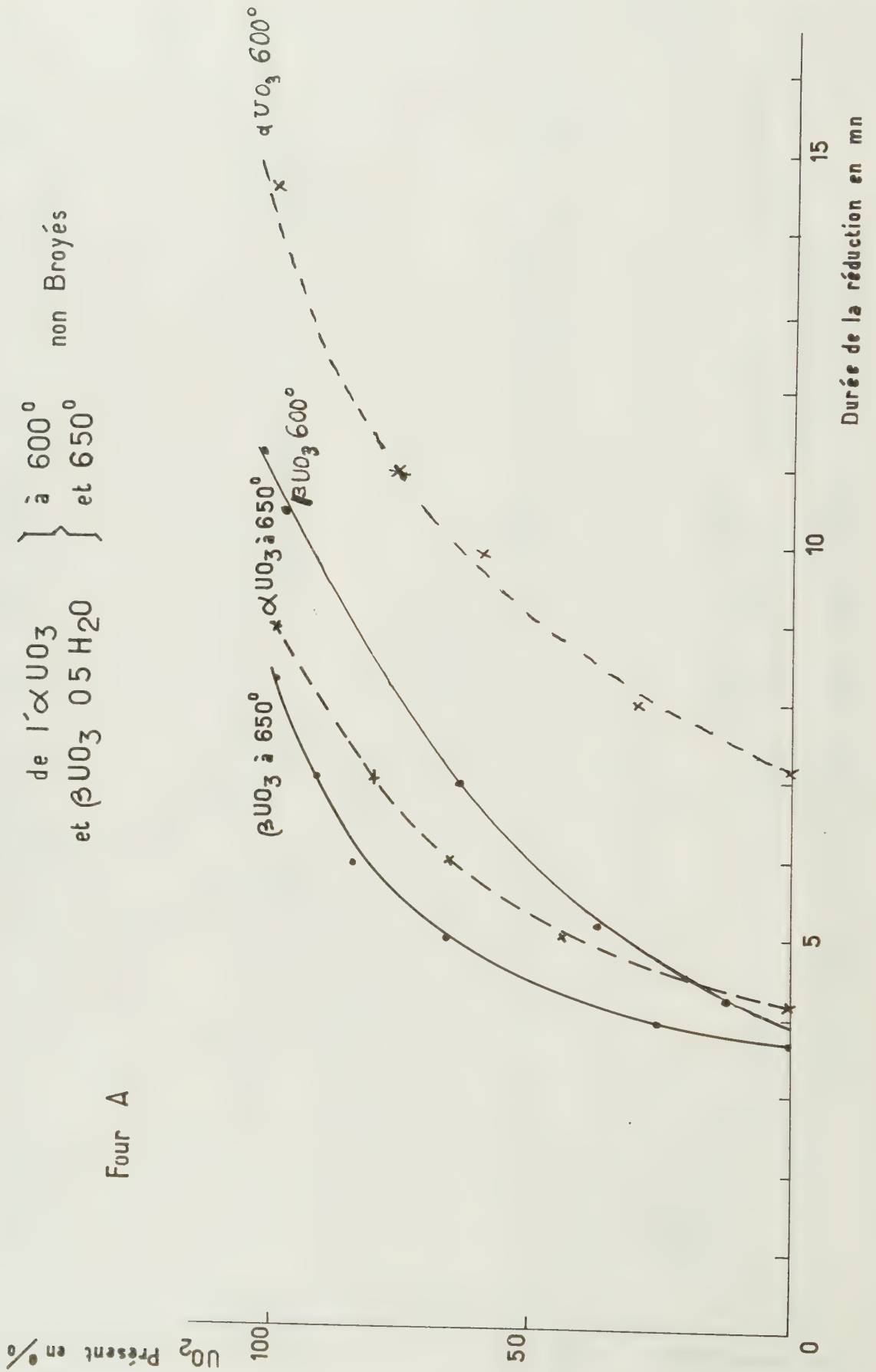




CINETIQUES DE REDUCTION PAR NH_3

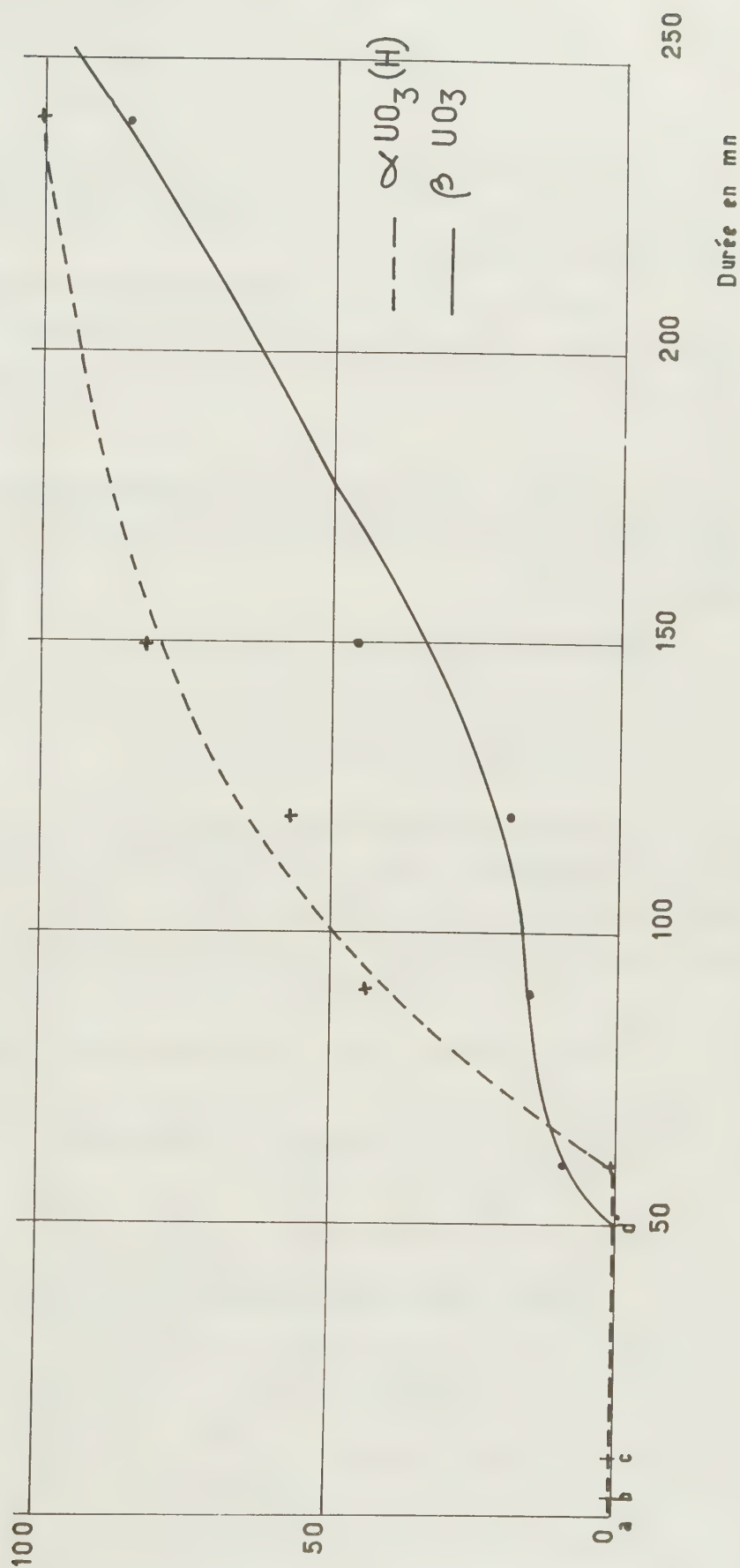
de αUO_3 } à 600° non Broyés
et βUO_3 05 H_2O } et 650°

Four A



CINETIQUE DE REDUCTION PAR H_3N A 500° d' $\alpha UO_3(H)$ non broyés de βUO_3 } Four B

- d . point de transformation de la forme d' $\alpha UO_3(H)$ en $\alpha UO_3(O)$
- b . point de transformation de la forme de βUO_3 en forme Hexagonale
- c . point de transformation de la forme de βUO_3 en forme Orthogonale



c) REACTIVITES COMPAREES DES UO_2 PROVENANT DE LA REDUCTION
par H_2N d' α UO_3 (H) et de β $UO_3 - 0,5 H_2O$

Dans cette partie des essais nous avons particulièrement porté notre attention sur l'étude de la réactivité des UO_2 intermédiaires, c'est-à-dire des UO_2 soumis à la fluoruration.

Il importe de bien définir les conditions de réduction (température et durée) donnant un UO_2 stoechiométrique le plus réactif possible. Pour cela nous avons étudié la réactivité comparée des UO_2 (de α) et UO_2 (de β) vis-à-vis de l'oxygène et de l'HF aqueux.

1.- REACTIVITE DES UO_2 (de α) et UO_2 (de β) VIS-A-VIS DE L'OXYGENE
SELON LES CONDITIONS DE REDUCTION PAR H_2N IMPOSEES AUX α UO_3 (H)
et β $UO_3 - 0,5 H_2O$.

11 - PROCESSUS D'OXYDATION DE L' UO_2 A L'AIR LIBRE

Deux voies sont possibles :

111 - Par réoxydation spontanée à température ambiante, le pyrophorisme conduisant jusqu'à $UO_{2,20} - UO_{2,15}$.

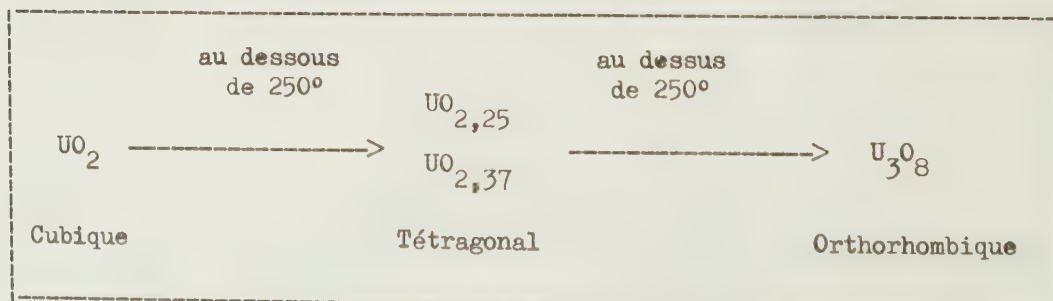
Cette instabilité caractérise les produits à grains très fins qui sont doués d'une haute réactivité par suite de leur grande surface de contact avec les gaz. Cette propriété peut être un avantage si le dioxyde doit être ensuite soumis à une réaction chimique telle que la fluoruration. Il suffit alors d'éviter tout contact avec l'air (14).

112 - Par chauffage à l'air libre sous diverses températures, l' UO_2 s'oxyde en $UO_{(2+x)}$

La valeur de x dépend de la température : (15) (16)

de 0 à 175°C → $U_{4,9}O_9$: $UO_{2,22}$
à partir de 280°C → $U_{3,7}O_7$: $UO_{2,33}$

On peut résumer ces phénomènes par le schéma (17)



L'examen de la réflexion (311) à $2\theta = 55^{\circ}76$ de l' UO_2 obtenu par réduction par H_2N , nous permet de connaître avec une assez bonne approximation le degré d'oxydation de UO_2 . Il suffit de se reporter aux observations faites par HOEKSTRA et SIEGEL sur l'aspect de cette réflexion (19) - figures page 44.

Le rapport $\frac{O}{U}$ peut être déterminé avec une précision acceptable par gravimétrie. On pèse l' UO_2 avant et après calcination à 900° pendant une heure (l' UO_2 donne alors U_3O_8). Il suffit alors d'interpoler sur la courbe d'étalonnage que nous avons établie par gravimétrie sur des UO_2 dont le rapport $\frac{O}{U}$ avait été préalablement déterminé par mesure à la thermobalance.

Nous reproduisons cette courbe page 45.

12 - MODE OPERATOIRE UTILISE POUR NOS ESSAIS

Nous avons fait varier les paramètres suivants :

- Durée de la réduction par H_2N des αUO_3 (H) et $\beta UO_3 - 0,5.H_2O$
75 mn - 1 heure - 2 et 4 heures.
- Température de la réduction :
de 550 à $750^{\circ}C$
- Conditions technologiques en utilisant les fours A et B.

La méthode utilisée pour la réoxydation des UO_2 (de α) et UO_2 (de β) est la suivante :

- L'échantillon réduit est brusquement sorti du four et est exposé à l'air libre pendant une heure. Il se refroidi jusqu'à température ambiante ($20^{\circ}C$). Puis après homogénéisation nous dosons la proportion d' UO_2 résiduel par mesure du pic à $2\theta = 38^{\circ}25$, puis le rapport $\frac{O}{U}$ par examen du pic $2\theta = 55^{\circ}76$ en se reportant aux figures de la page 44.

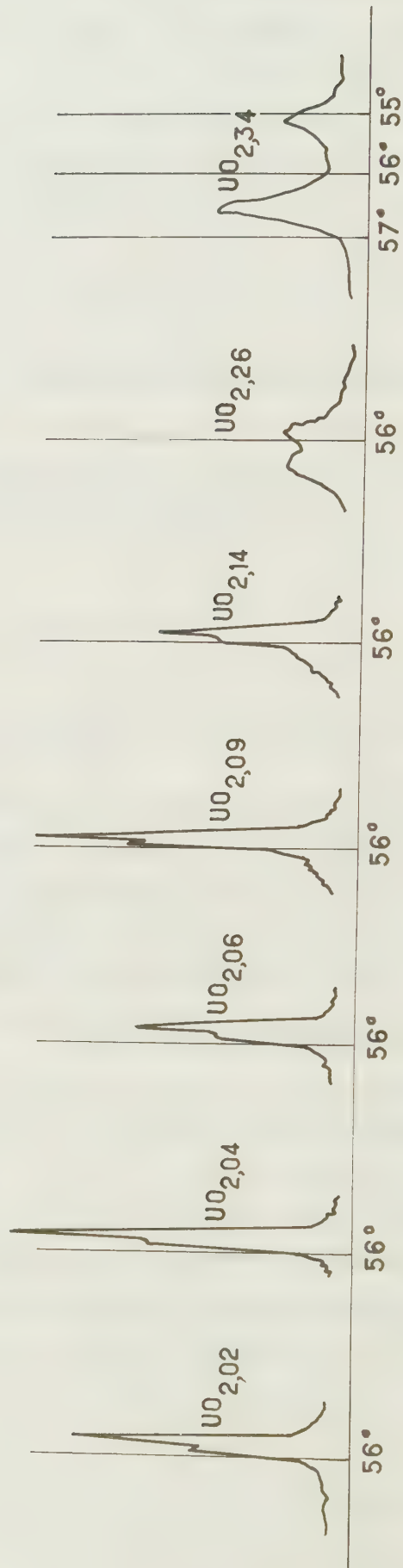
13 - OBTENTION DES COURBES DE REACTIVITE

Nous avons tracé les courbes pour UO_2 (de α) et UO_2 (de β) en portant en abscisse la température de réduction et en ordonnée les unités de réactivité. Tableaux 1 à 7 - pages 46 à 52.

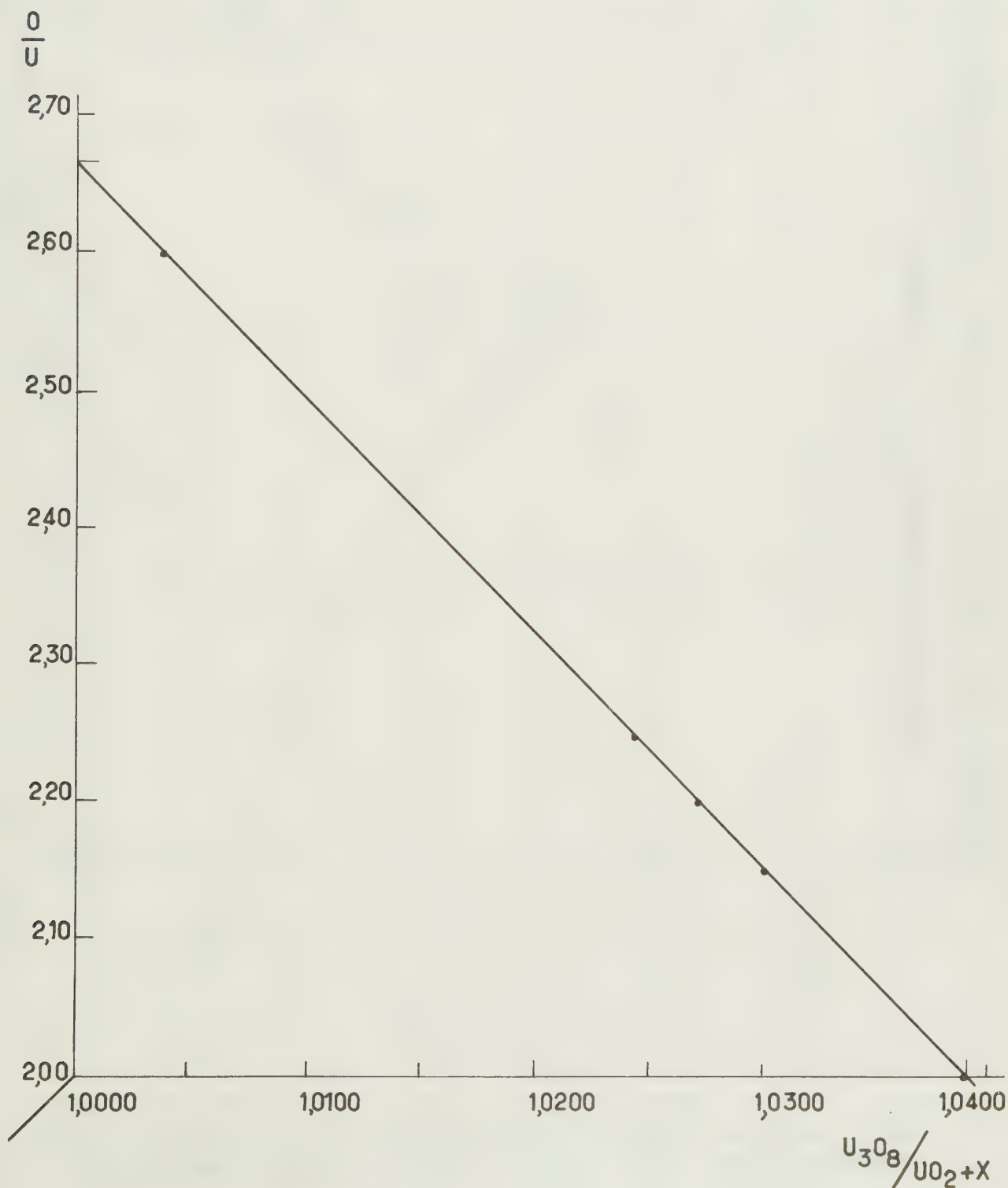
Nous avons défini l'unité de réactivité comme étant la différence entre 100 % et le pourcentage de présence de la phase cubique (UO_2 résiduel).

- Les courbes générales de réactivité reproduites au tableau n° 8 sont obtenues par tracé à partir de l'ensemble des points des courbes reproduites sur les tableaux 1 à 7 - pages 46 à 52.

ASPECT PRÉSENTÉ EN DIFFRACTION X
 PAR LA RÉFLEXION À $2\theta = 55^{\circ}76$
 POUR L'INTERVALLE $U_{02} - U_{307}$

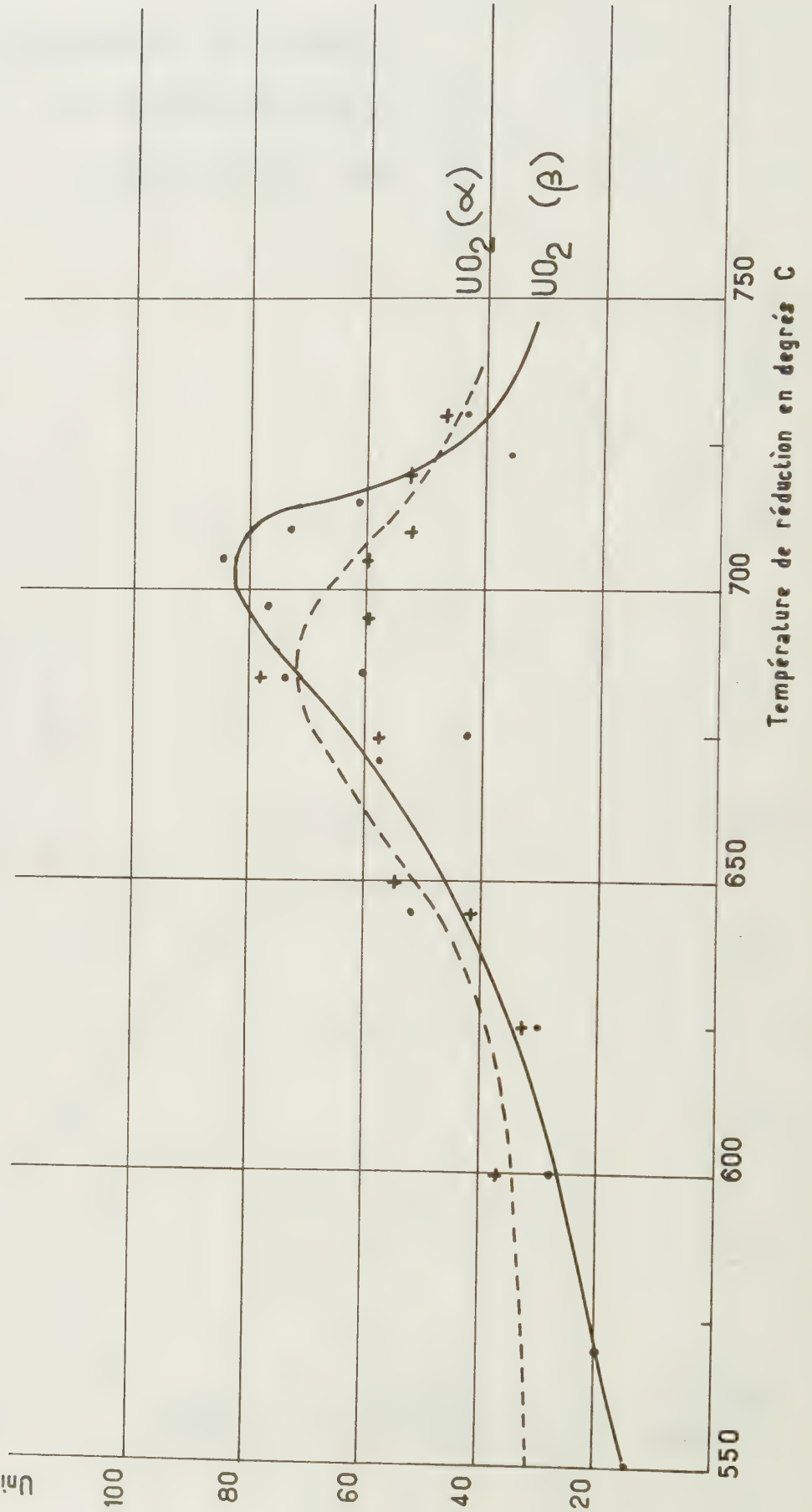


COURBE DE CONVERSION
POUR LA DÉTERMINATION DU RAPPORT $\frac{O}{U}$
PAR GRAVIMÉTRIE



COURBES DE REACTIVITE VIS A VIS DE L'OXYGENE DES UO_2
obtenus par réduction pendant 1 heure par NH_3

Four A
Unités de Réactivité
 $d' \propto UO_3(H)$
et de βUO_3
Tableau n° 1



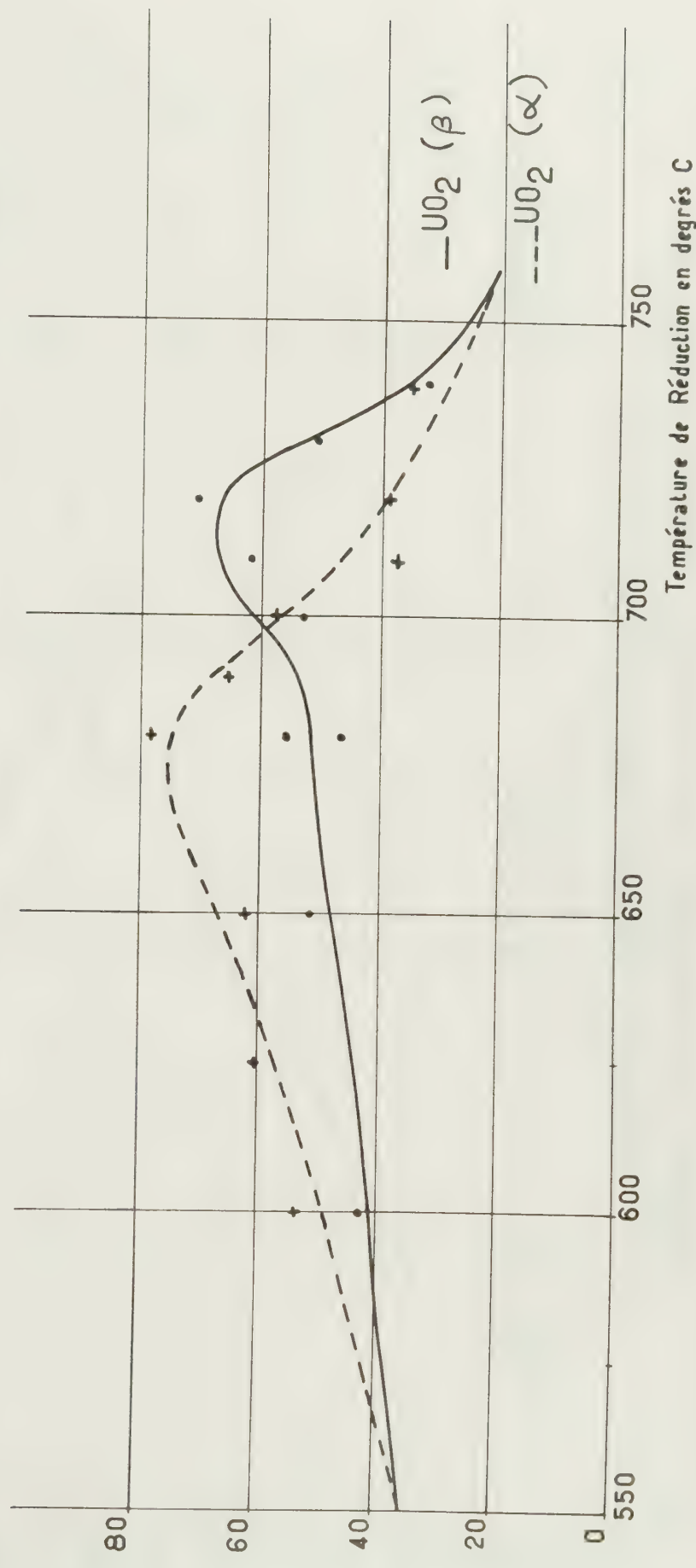
COURBE DE RÉACTIVITÉ VIS À VIS DE L'OXYGÈNE DES UO_2

obtenus par réduction pendant 75 mn par NH_3

$d' \propto UO_3 (H)$
et de βUO_3

Four A

Tableau n°2



COURBES DE REACTIVITE VIS A VIS DE L'OXYGENE DES UO_2

obtenus par Réduction pendant 2 heures par NH_3

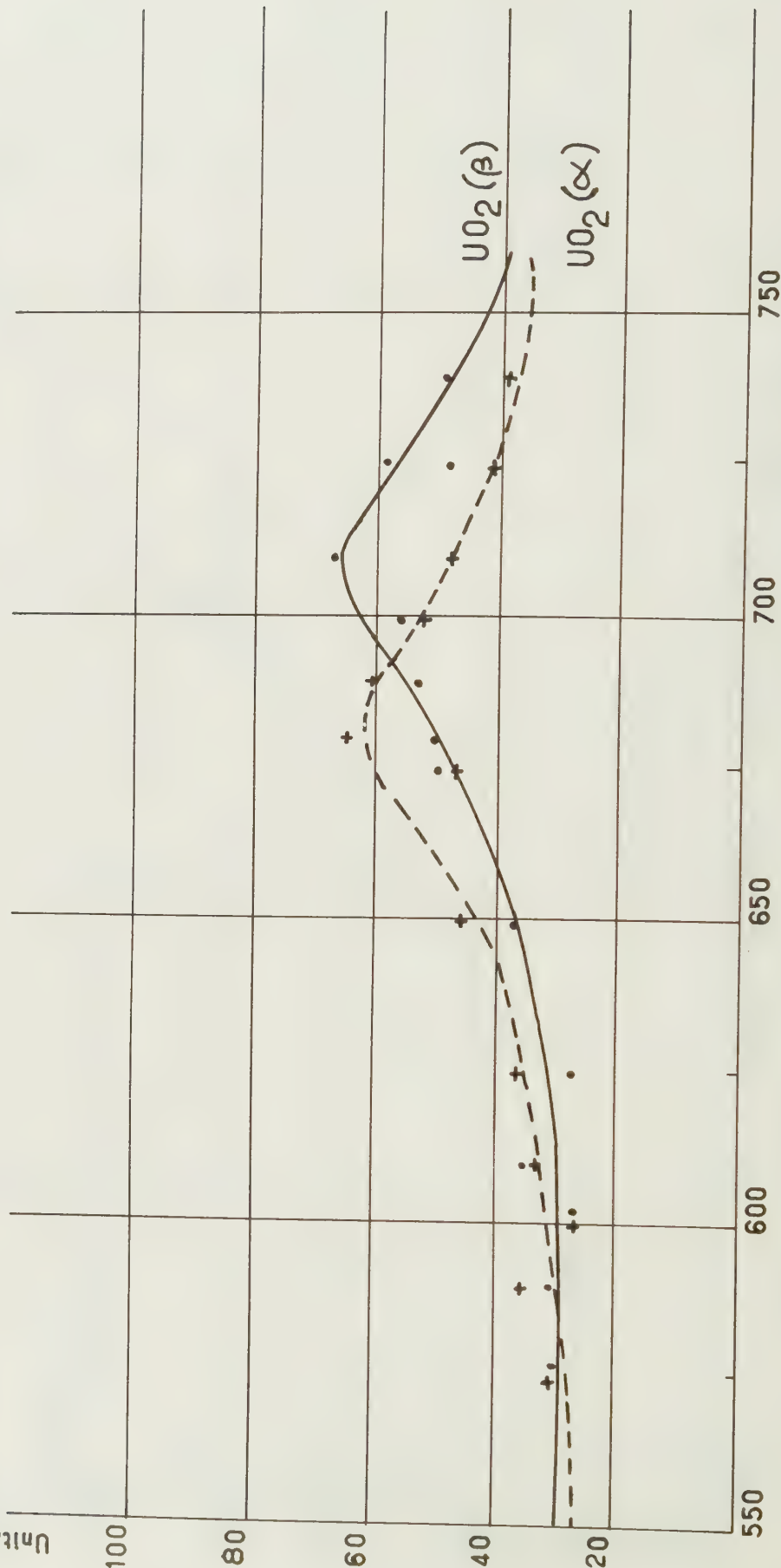
d' $\alpha UO_3 (H)$

et de βUO_3

Four A

Tableau n° 3

Unités de Réactivité



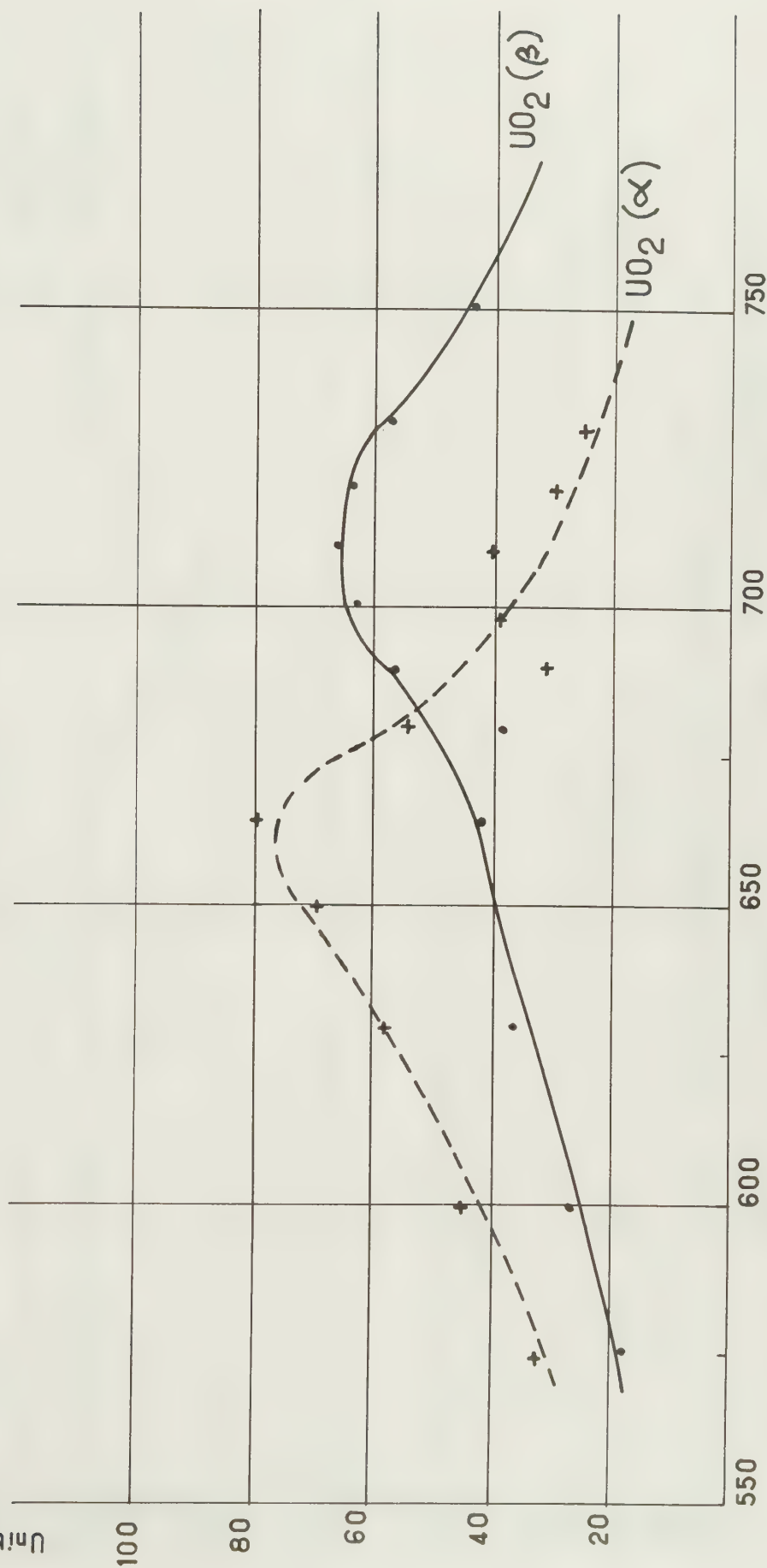
COURBES DE REACTIVITE VIS A VIS DE L'OXYGENE DES UO_2 obtenus par Réduction pendant 4 heures par NH_3

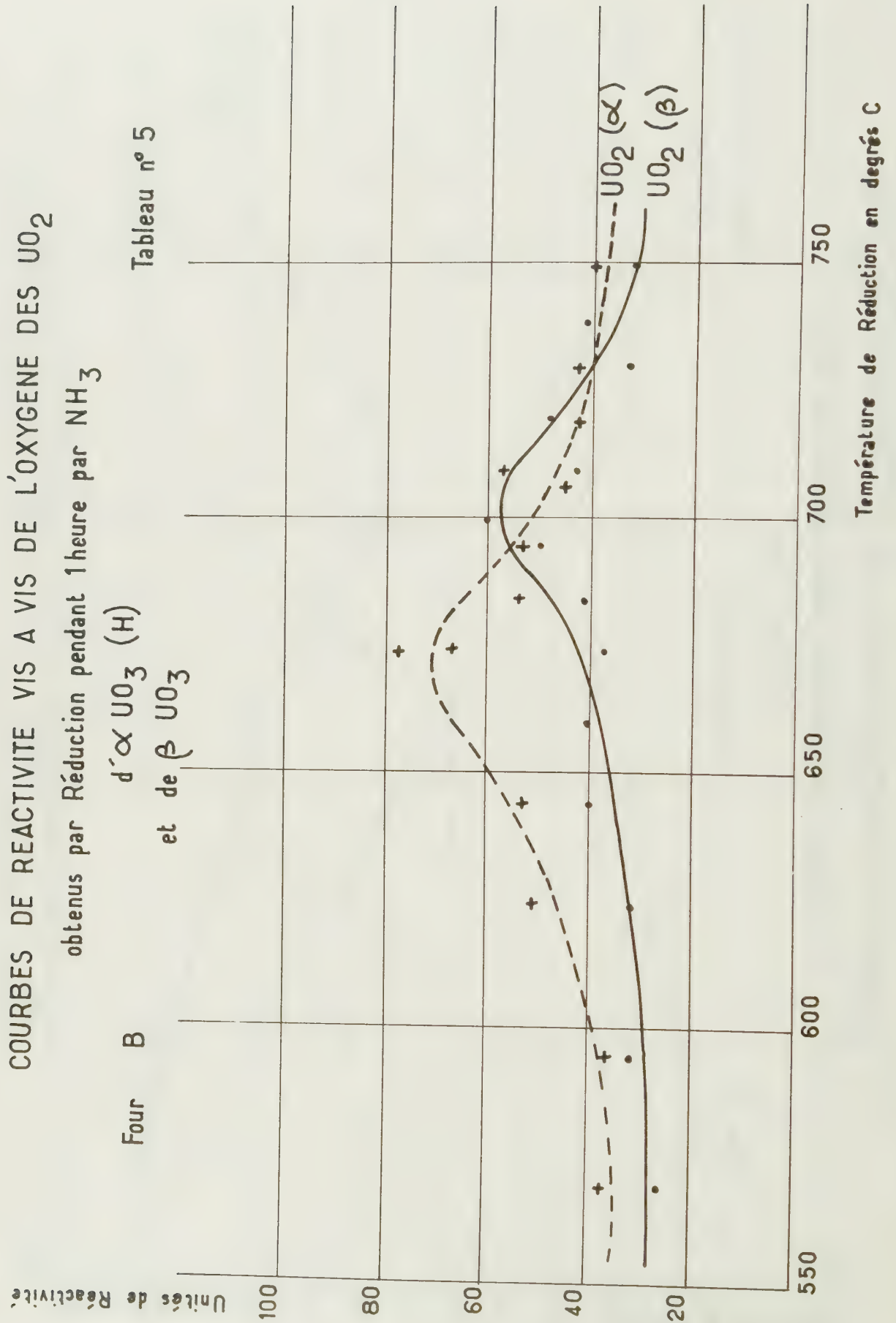
d' α UO_3 (H)
et de β UO_3

Four A

Tableau n° 4

Unités de Réactivité





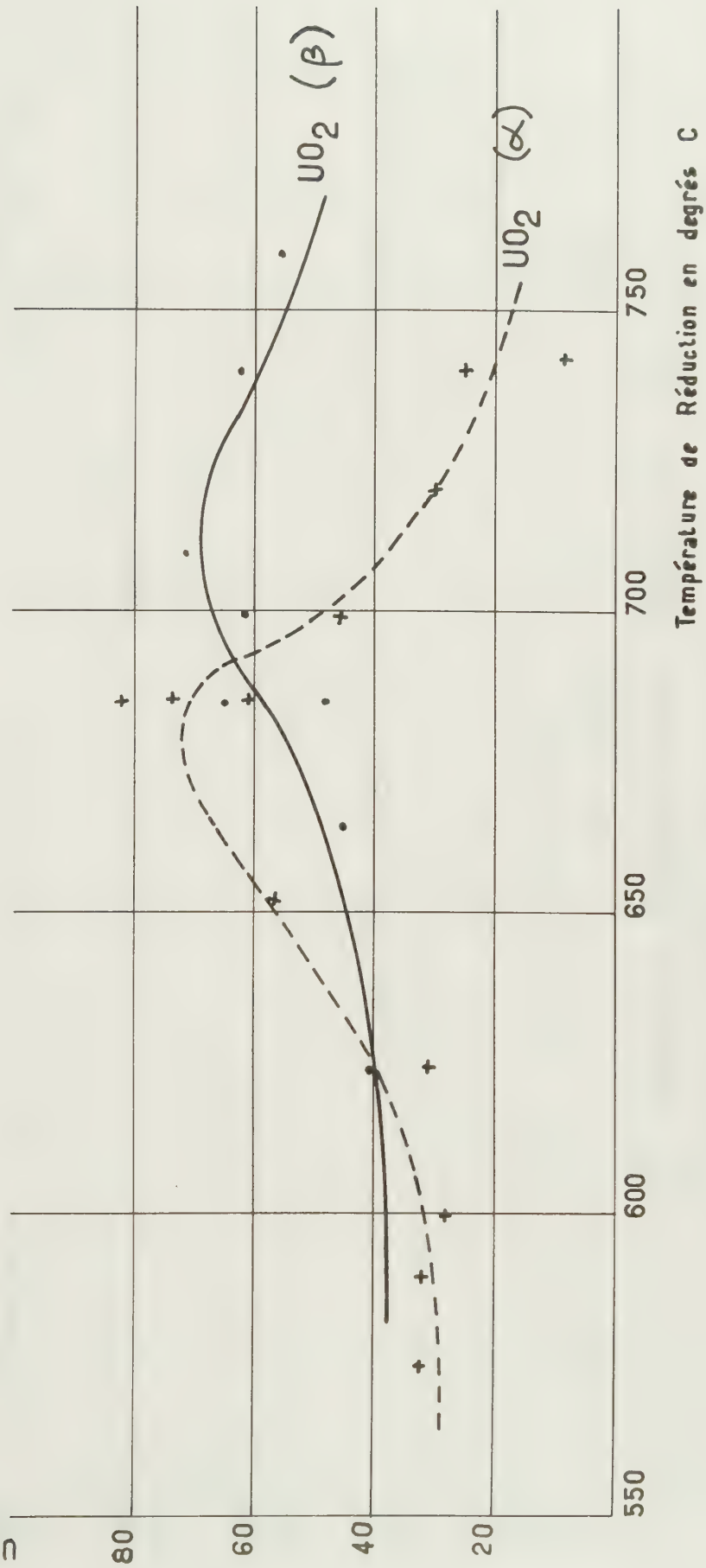
COURBES DE REACTIVITE VIS A VIS DE L'OXYGENE DES UO₂

obtenus par Réduction pendant 75 mn par NH₃

$d' \propto UO_3(H)$
et de βUO_3

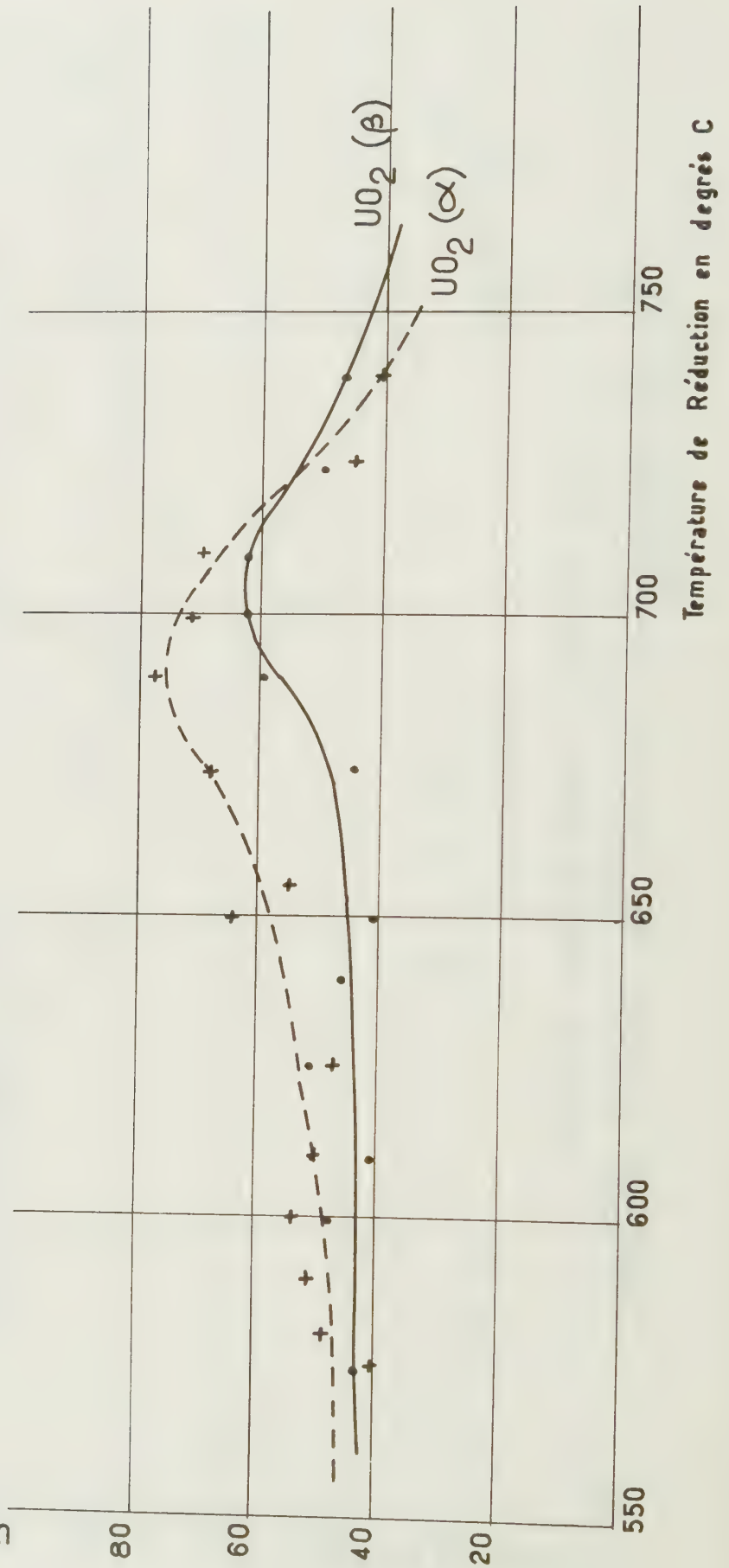
Four B

Tableau n° 6



COURBES DE REACTIVITE VIS A VIS DE L'OXYGENE DES UO_2
obtenus par Réduction pendant 2 heures par NH_3

Four B
Unités de Réactivité
d' α $UO_3(H)$
de β UO_3
Tableau n° 7



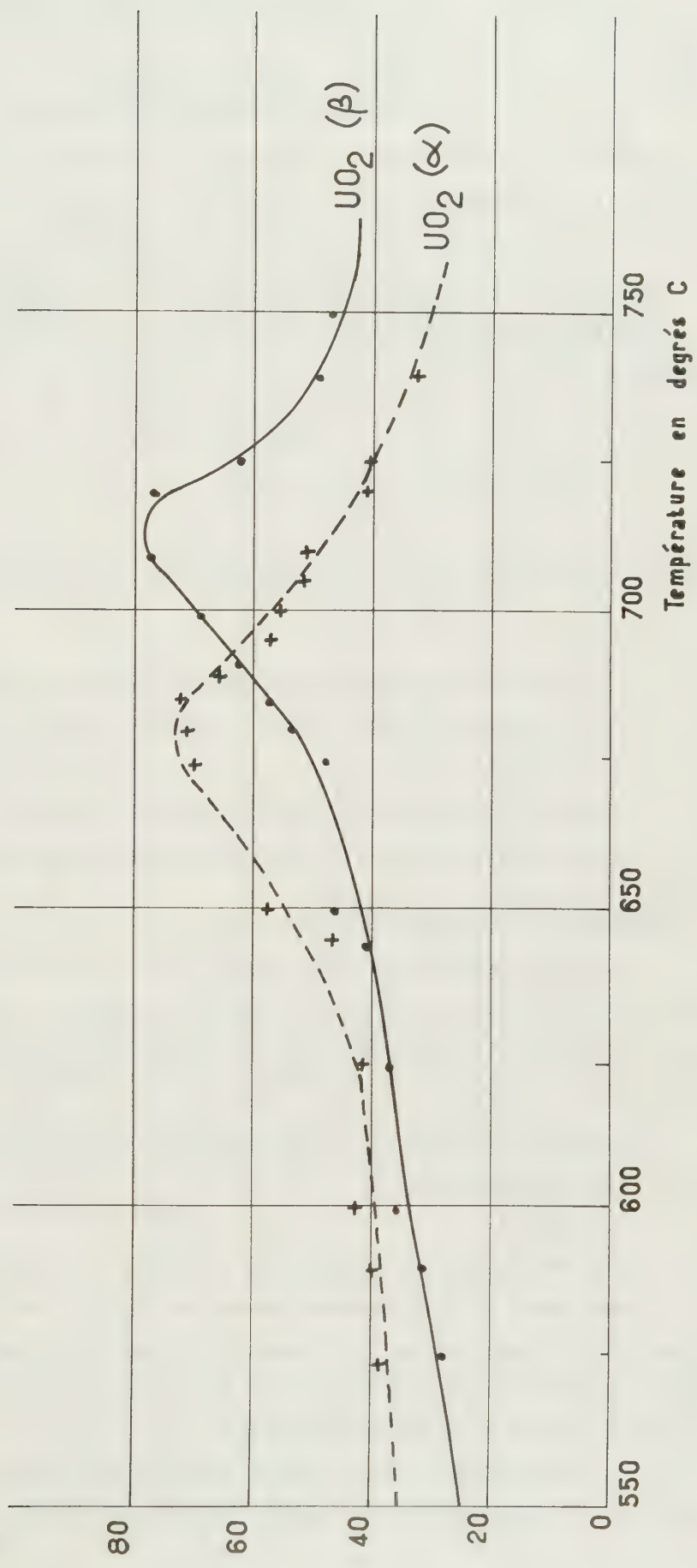
COURBES GENERALES DE REACTIVITE DES UO_2

obtenus par Réduction d' $\alpha UO_3(H)$ } par NH_3
 βUO_3

VIS A VIS DE L'OXYGENE

Tableau n° 8

Unités de Réactivité



Ces courbes représentent la réactivité des UO_2 vis-à-vis de l'oxygène, indépendamment de la durée de réduction des UO_3 et de la technologie du réacteur employé pour cette réduction.

Ce sont ces deux courbes du tableau n° 8 - page 53 qui nous serviront par la suite pour déterminer les conditions des essais industriels, car elles représentent les impondérables de la fabrication, à savoir :

- Durées de réduction variables selon le débit demandé aux fours.
- Conditions technologiques variant avec la capacité du four utilisé.

L'observation des courbes des tableaux 1 à 8 amène les remarques suivantes :

- Pour chaque variante, la superposition de la courbe de réactivité de l' UO_2 (de α) avec celle de l' UO_2 (de β) donne un profil caractéristique en "dos de chameau" plus ou moins atténué.
- Le maximum de réactivité de l' UO_2 (de β) a lieu pour une réduction à 720°C du $\beta \text{UO}_3 - 0,5 \text{H}_2\text{O}$ et celui de l' UO_2 (de α) pour une réduction à 675°C de l' αUO_3 (H).
- L'intersection des courbes donnant donc une réactivité identique pour l' UO_2 (de α) et l' UO_2 (de β) se produit pour une température de réduction des UO_3 de 690°C .
- On peut constater que dans l'ensemble la position des maxima de réactivité est indépendante de la durée de la réduction des UO_3 .

14 - SURFACES SPECIFIQUES DES UO_2

La surface spécifique constituant l'une des caractéristiques de la réactivité d'un oxyde d'uranium nous avons déterminé la surface spécifique (par la méthode BET simplifiée) de quelques oxydes UO_2 (de α) et UO_2 (de β) selon les conditions de réduction de l' αUO_3 (H) et du $\beta \text{UO}_3 - 0,5 \text{H}_2\text{O}$ initiaux.

Pour ce faire lors de la réduction nous avons fait varier :

- La température,
- La durée,
- La technologie en variant les fours et les porte-échantillons.

Nous avons utilisé successivement une nacelle en platine (long. 4,0 cm - larg. 1,5 cm) donnant pour 2 grammes d' UO_3 une couche de poudre de 8 m/m d'épaisseur, une nacelle en Monel (long. 12 cm. - larg. 2 cm) donnant pour 2 grammes d' UO_3 un lit de poudre de 3 m/m d'épaisseur.

Nos mesures BET se font, après dégazage sous vide (10^{-4} m/m de mercure) de l'oxyde, par adsorption de N_2 gazeux à la température de l'azote liquide.

Les résultats suivants ont été obtenus.

Surfaces exprimées en m^2/g

Température de réduction en °C	Durée de la réduction en mn	FOUR A				FOUR B			
		Nacelles en platine		Nacelles en monel		Nacelles en platine		Nacelles en monel	
		UO ₂ α	UO ₂ β	UO ₂ α	UO ₂ β	UO ₂ α	UO ₂ β	UO ₂ α	UO ₂ β
500	45		9 *	10 *	17 *				
	60	10 *	13 *	8 *	16 *				
	90	5	9						
	120		8						
650	5	5	7						
	10	7	5			4	9		
	45	8	6					9	9
	60	6	5			6	7		
	240	12 *	8 *						
710	5	5	4						
	30	7	9						

- L'ensemble des UO₂ (α - β) obtenus ont été stabilisés avant mesures des surfaces spécifiques, sauf pour les UO₂ (α - β) affectés du signe (*).

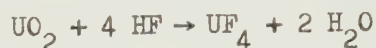
- La réduction en nacelles de monel donnant une couche d'UO₂ de faible épaisseur présente une analogie avec la technique dite "du lit fluidisé" obtenant ainsi des surfaces spécifiques plus grandes.

II.- CINETIQUES DE FLUORURATION

des UO_2 (de α) et UO_2 (de β) par HF aqueux

Après avoir étudié la réactivité des UO_2 (de α et β) par rapport à l'oxygène, abordons maintenant un deuxième élément de définition de cette réactivité : la Cinétique de fluoruration par voie aqueuse.

Les deux réactions essentielles sont les suivantes :



mis en présence d'oxygène on peut observer une réaction secondaire :



1.- MODE OPERATOIRE

11 - REMARQUES PRELIMINAIRES

- Il convient en premier lieu de préparer l' UO_2 par réduction par NH_3 à la température désirée des αUO_3 (H) et $\beta \text{UO}_3 - 0,5 \text{H}_2\text{O}$, puis de stabiliser ces UO_2 .
- Les attaques par HF en milieux aqueux ont été faites soit à température ambiante soit à une température fixée.
- Toutes les opérations de fluoruration doivent s'effectuer sous vide industriel pour éliminer l'oxygène dissous afin d'éviter la formation parasite d' UO_2F_2 .

12 - MANIPULATIONS

- On attaque 2 grammes d' UO_2 (de α) ou UO_2 (de β) par 10 cm^3 d'HF - 4 N (176 cm^3 de solution commerciale de HF ajustée à 1000 cm^3 par H_2O), ce qui correspond à un excès d'HF.
- La durée de l'attaque est déterminée par la cinétique.
- L'attaque se fait sous vide (10^{-2} m/m de Hg) avec agitation par barreau magnétique ou palettes en téflon.
- On sépare les phases solides ($\text{UF}_4 + \text{UO}_2$) des phases liquides ($\text{UO}_2\text{F}_2 + \text{HF}$ résiduel + H_2O) par centrifugation à 6000 tours/mn pendant 10 minutes.
- On récupère la phase liquide pour le dosage de l' UO_2F_2 .
- La phase solide est alors soumise à un traitement de séparation de l' UO_2 de l' UF_4 .
L' UF_4 est soluble dans une solution d'oxalate d'ammonium alors que l' UO_2 ne l'est pas.
- On filtre sur filtre rapide sans cendres.
 - Nous disposons alors d'un dépôt sur filtre : l' UO_2
et d'une solution d' UO_2F_2 .

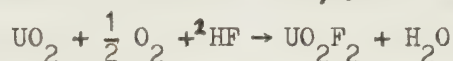
- L' UO_2 est déterminé par gravimétrie.
- L' UO_2F_2 est dosé par polarographie à impulsions.

Le solvant polarographique spécifique étant constitué par un mélange d'acide phosphorique (23 %) d'acide perchlorique (10 %) en solution ajustée à 100 % par H_2O .

2.- RESULTATS

Les tableaux des pages 59 à 61 reproduisent les courbes obtenues. Nous avons porté en abscisse la durée en minutes et en ordonnée le pourcentage d' UO_2 résiduel. Pour l'ensemble des manipulations l' UO_2F_2 reste inférieur à 0,09 %.

REMARQUE : Nous avons pu constater que le degré d'oxydation de l' UO_2 influait sur le pourcentage de présence de l' UO_2F_2 . En effet l' α UO_3 (H) réduit à 650 - 680° donne un UO_2 de composition voisine de $UO_{2,15}$ (13). Nous sommes donc en présence de la réaction :



L'oxygène excédentaire par rapport à la quantité stoechiométrique serait responsable de l' UO_2F_2 .

Les vérifications que nous avons faites sont rassemblées dans le tableau suivant :

Durée de l'att. HF	Température de réduct. des UO_3	Degrés d'oxyd. de UO_2 (de α)	Teneurs en UO_2F_2 de l' UF_4	Degrés d'oxyd. de l' UO_2 (de β)	Teneurs en UO_2F_2 de l' UF_4	OBSERVATIONS
mn	en degrés centigrades		%		%	
45	700	$UO_{2,00}$	0,02	$UO_{2,02}$	0,03	) Réduits pdt. 3 h et stabilisés 14 h
30	"	$UO_{2,02}$	0,04	$UO_{2,04}$	0,07	
30	"	$UO_{2,09}$	0,12	$UO_{2,02}$	0,04	) Réduits pdt. 30 mn Stabilisés pdt. 14 h
45	"	$UO_{2,14}$	0,28	$UO_{2,04}$	0,08	
55	"	$UO_{2,15}$	0,36	$UO_{2,02}$	0,03	
30	600	$UO_{2,15}$	0,30	$UO_{2,02}$	0,04	Réduit 30 mn } Stabés Réduit 1 h } 14 h.
60	"	$UO_{2,12}$	0,23	$UO_{2,02}$	0,03	
30	600	$UO_{2,20}$	2,41			Réoxydation spontanée à 20° après 7 heures de stabilisation.

Le rapport $\frac{O}{U}$ a été déterminé par gravimétrie en se reportant à l'abaque de la page 45.

3.- CONCLUSIONS

- L' UO_2 (de α) est plus rapidement transformé en UF_4 que l' UO_2 (de β) lorsque la température de réduction des UO_3 par NH_3 est inférieure à 650°.
- A partir de 700° la cinétique est inversée.
- L' UO_2 (de α) est moins stoechiométrique que l' UO_2 (de β) ce qui entraîne une augmentation des teneurs en UO_2F_2 pour les UF_4 issus de UO_2 (α).

4.- CONCLUSIONS GENERALES DES ESSAIS EN LABORATOIRE

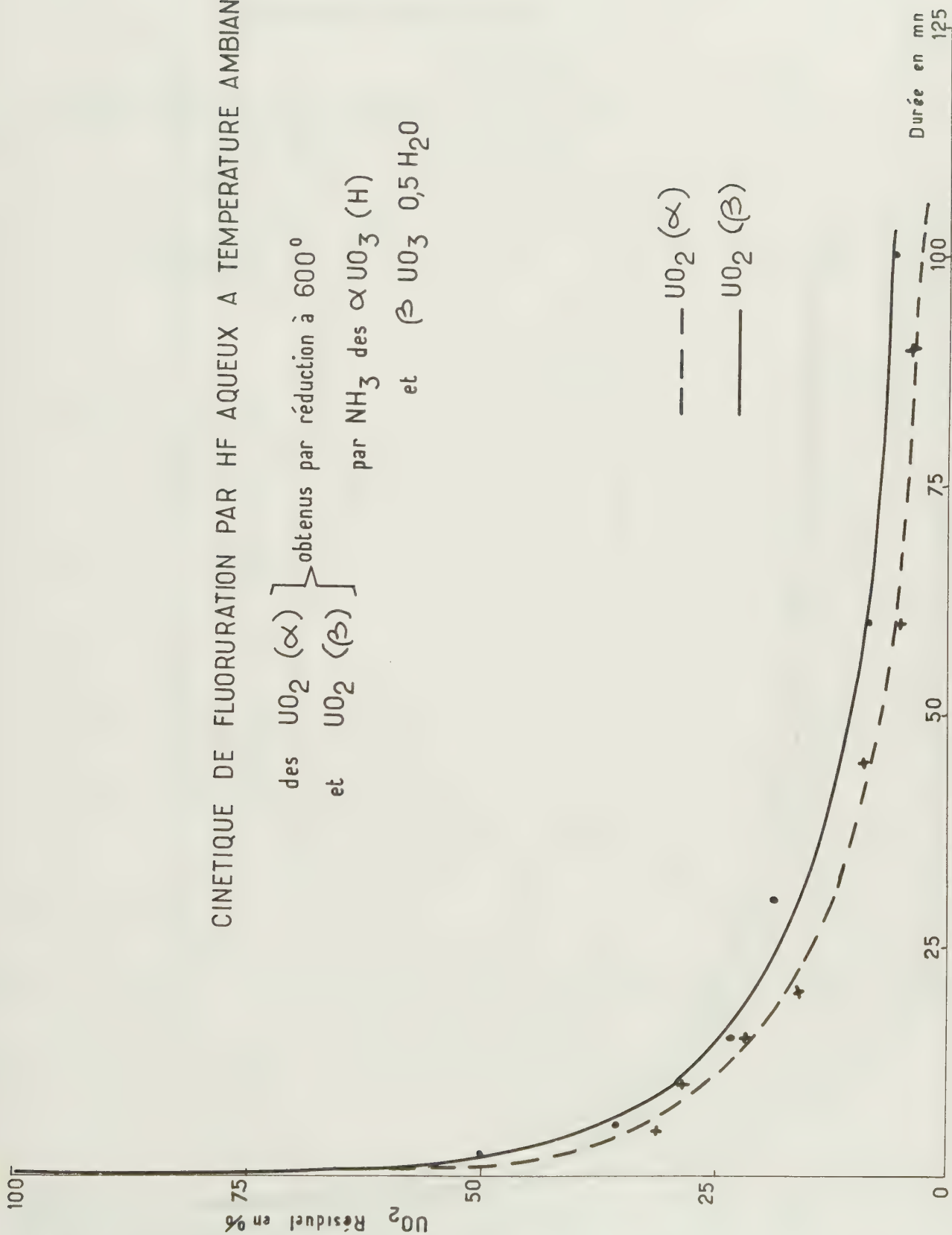
Ces essais nous ont permis de dégager les profils de réactivités de $1'\alpha \text{ UO}_3 \text{ (H)}$ et du $\beta \text{ UO}_3 - 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ vis-à-vis de la réaction de réduction et ceux des UO_2 intermédiaires vis-à-vis de l'oxygène et de l' HF aqueux.

On peut donc conclure :

- La réduction par NH_3 de $1'\alpha \text{ UO}_3 \text{ (H)}$ est plus rapide que celle du $\beta \text{ UO}_3 - 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ pour des températures inférieures à 500° .
- Au dessus de 500° la transformation en UO_2 du $\beta \text{ UO}_3 - 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ est plus rapide que celle de $1'\alpha \text{ UO}_3 \text{ (H)}$.
- A partir de 675° les cinétiques sont identiques.
- Le maximum de réactivité vis-à-vis de l'oxygène, de $1'\text{UO}_2$ (de α) se produit pour une fourchette, de températures de réduction plus basses que celles de $1'\text{UO}_2$ (de β)
Soit : 650 à 680°C pour $1'\text{UO}_2$ (α)
 700 à 730°C pour $1'\text{UO}_2$ (β)
- La technologie du réacteur influe sur la valeur du maximum de réactivité des deux UO_2 mais peu sur la position de ce maximum par rapport à l'échelle des températures.
- La vitesse de fluoruration de $1'\text{UO}_2$ (α) est supérieure à celle de $1'\text{UO}_2$ (β) pour les basses températures.
- La présence d' $\alpha \text{ UO}_3 \text{ (H)}$ dans le $\beta \text{ UO}_3 - 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ entraîne une augmentation de la teneur en UO_2F_2 de $1'\text{UF}_4$.
- La surface spécifique de $1'\text{UO}_{2,00}$ (α) est supérieure à celle de $1'\text{UO}_{2,00}$ (β) pour une température de réduction des UO_3 de 650° .

CINETIQUE DE FLUORURATION PAR HF AQUEUX A TEMPERATURE AMBIANTE

des $UO_2 (\alpha)$ } obtenus par réduction à 600°
et $UO_2 (\beta)$ }
par NH_3 des $\alpha UO_3 (H)$
et $\beta UO_3 0,5 H_2O$

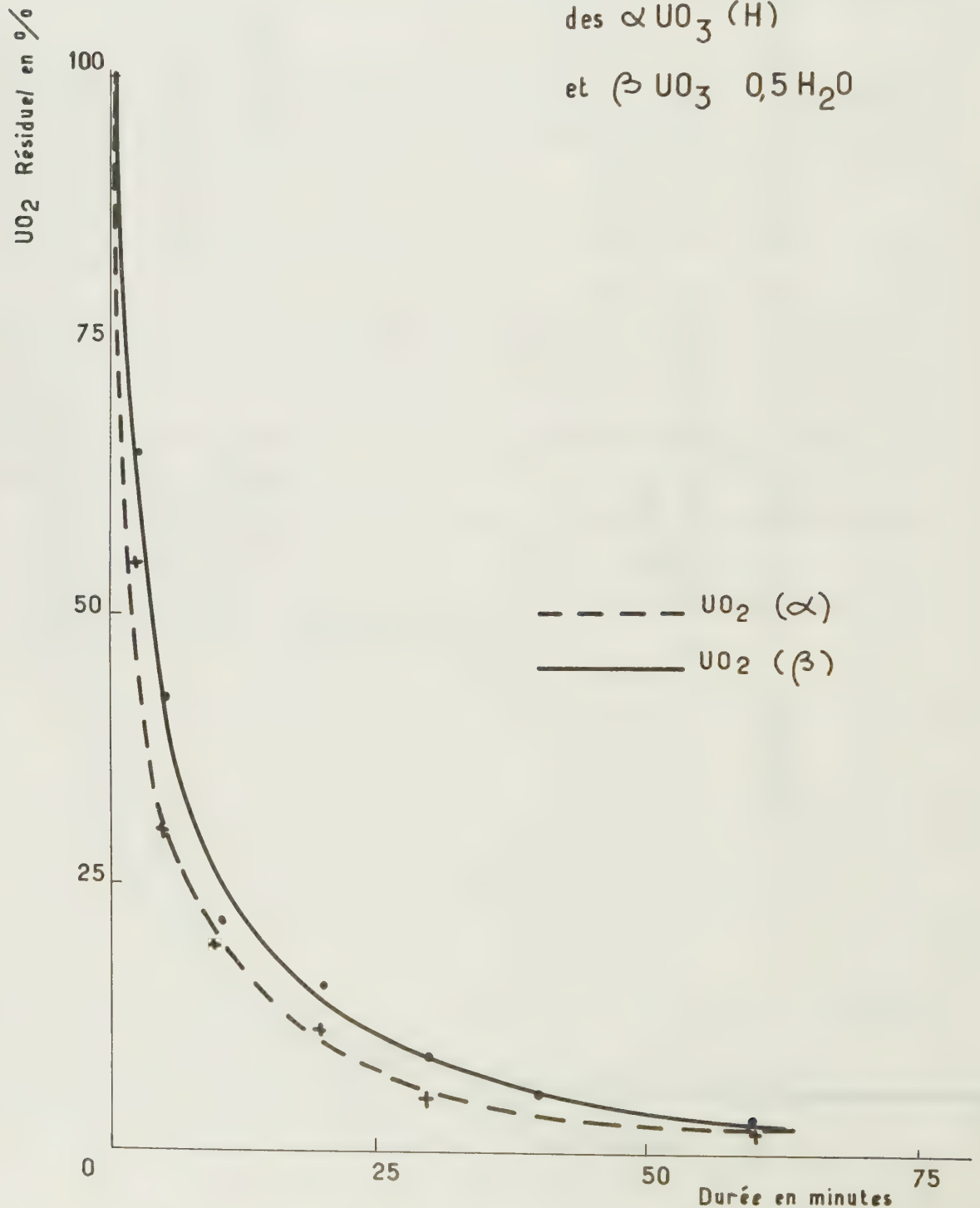


CINETIQUE DE FLUORURATION PAR HF AQUEUX À TEMPERATURE AMBIANTE

des $\text{UO}_2(\alpha)$ } obtenus par réduction à 650°
des $\text{UO}_2(\beta)$ } par NH_3

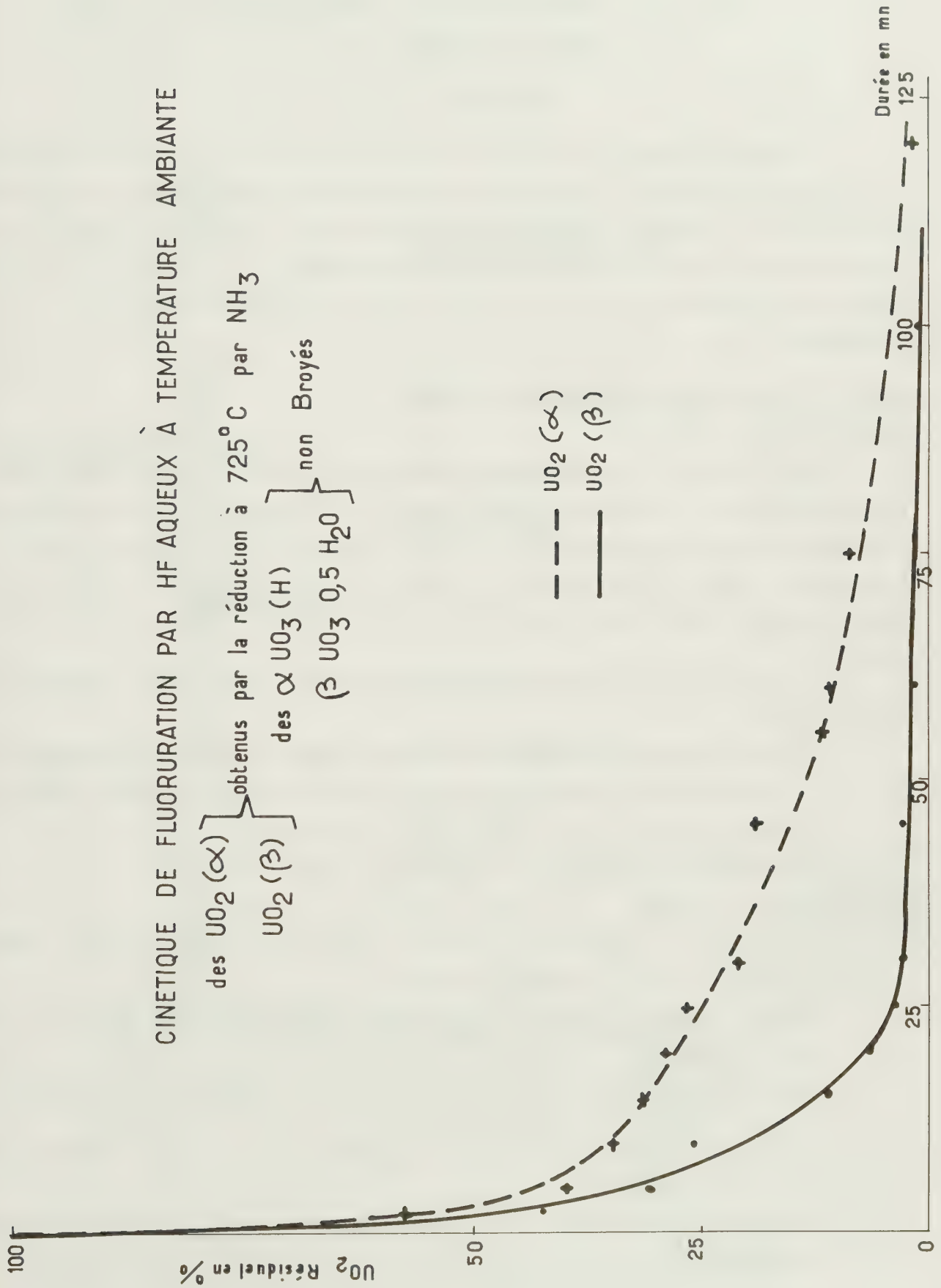
des $\alpha \text{UO}_3(\text{H})$

et $\beta \text{UO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$



CINETIQUE DE FLUORURATION PAR HF AQUEUX A TEMPERATURE AMBIANTE

des $UO_2(\alpha)$ } obtenus par la réduction à $725^\circ C$ par NH_3
 $UO_2(\beta)$ }
 des $\alpha UO_3(H)$ } non Broyés
 $\beta UO_3 0,5 H_2O$ }



C H A P I T R E I I I

ESSAIS INDUSTRIELS

INTRODUCTION

L'intérêt des résultats obtenus au cours des essais en laboratoire réside dans leur application possible à l'amélioration des procédés de fabrication. La maîtrise des réactions, l'influence contrôlée des paramètres sur la qualité des produits finaux étant notre but, il nous est apparu comme indispensable de vérifier en production industrielle, les hypothèses que nous pouvions formuler à la vue des résultats des essais en laboratoire.

1.- RAPPEL DU PROCEDE DE PRODUCTION INDUSTRIELLE EN CONTINU DE L'UF₄

Depuis 1960 (20) l'UF₄ est produit au Centre du BOUCHET par des unités industrielles utilisant la technique du "Moving bed", qui permet d'effectuer les réactions de réduction et de fluoruration dans un ensemble unique évitant toute manutention de l'UO₂ à l'air libre. Cette disposition permet d'utiliser l'excellente réactivité des oxydes préparés à basse température et de réaliser ainsi un maximum d'économie sur le chauffage.

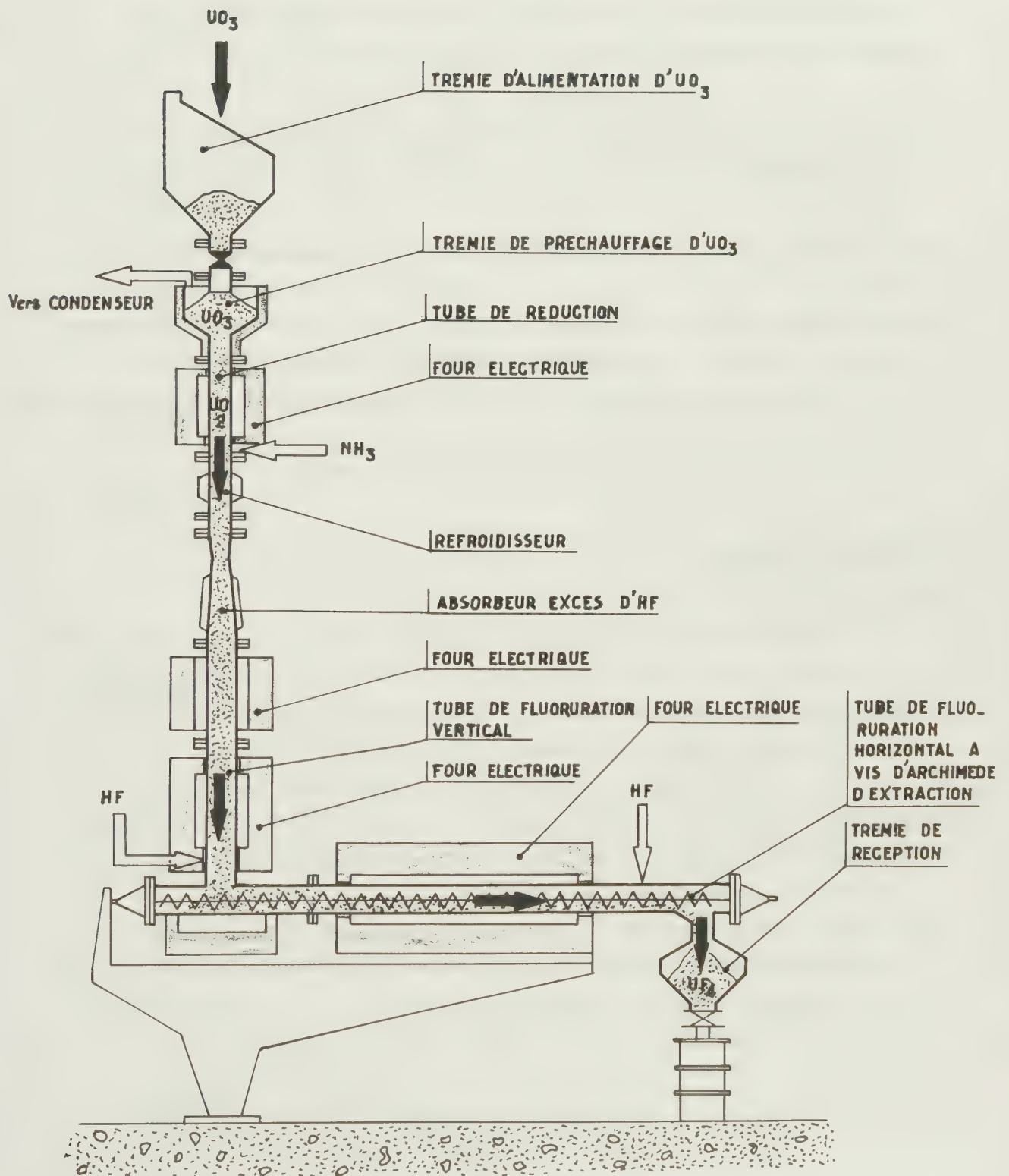
Le réacteur appelé four LC (voir figure page 63) présente deux avantages primordiaux (3) :

- La réduction peut être conduite à la température la plus basse compatible avec l'obtention d'un bioxyde presque stoechiométrique, d'autant plus réactif qu'il a été préparé à l'aide d'ammoniac gazeux non craqué.
- L'utilisation intégrale de l'HF (quantité stoechiométrique).

11 - PRINCIPE DU PROCEDE

- Le trioxyde est préalablement mis sous forme d'écailles permettant le passage des gaz entre les particules solides.
- Réduction en tube vertical à relativement basse température ($600^{\circ} < t < 700^{\circ}\text{C}$) par NH₃ gazeux.
- Ecoulement par gravité de l'UO₂, sans briser les agglomérés, du tube de réduction dans le tube de fluoruration avec refroidissement du produit.
- Fluoruration en four vertical par HF anhydre gazeux dans trois zones de températures croissantes.
- Achèvement de la fluoruration en four horizontal à vis, par HF anhydre gazeux vers 550°C.

UNITE DE REDUCTION_FLUORURATION type LC



12 - FONCTIONNEMENT DU FOUR LC

Le produit uranifère circulant de haut en bas traverse tour à tour :

- a) La zone de réduction de l' UO_3 par NH_3 à contre-courant, en tube cylindrique vertical à une température de $650-700^\circ$. En réalité cette zone se subdivise en deux parties : celle du bas sert au craking de NH_3 en produisant un abaissement de température qui modère l'allure de la réduction, laquelle s'effectue dans la partie haute de la zone.
Durée du séjour en zone de réduction : 1 h 30 à 2 heures.
Durée de la réaction de réduction : $\leq 1/2$ heure.
 - b) La zone de refroidissement de l' UO_2 jusqu'à $120/150^\circ$.
 - c) Les zones d'absorption par l' UO_2 de l'acide fluorhydrique sortant du four de fluoruration dans deux zones tronconiques successives maintenues à des températures respectivement égales à 250 et 150° .
 - d) Une première zone de fluoruration par HF à contre-courant en tube cône vertical ($t^\circ = 350^\circ$).
 - e) Une deuxième zone de fluoruration par HF à contre courant en tube cylindro-cône vertical. La température s'élève par exothermie à $650-700^\circ$.
 - f) Une troisième zone de fluoruration par HF à contre-courant en tube horizontal cylindrique à vis ($t^\circ = 550^\circ$).
- La durée totale de la fluoruration est de 7 à 8 heures.

2.- HYPOTHESES A VERIFIER

Nous avons voulu vérifier les hypothèses suivantes :

- 21 - Lors d'une réduction à basse température des UO_3 , la présence d' αUO_3 (H) augmente la réactivité de l' UO_2 intermédiaire soumis à la fluoruration.
- 22 - Lorsque la réduction a lieu à 695°C , température pour laquelle les UO_2 (de α) et UO_2 (de β) présentent la même réactivité, la teneur en UO_2 de l' UF_4 doit être constante quelque soit le pourcentage d' αUO_3 (H).
- 23 - Pour une réduction à haute température la présence d' αUO_3 (H) diminue la réactivité de l'ensemble et le pourcentage d' UO_2 dans l' UF_4 doit augmenter en fonction de la teneur en αUO_3 (H).
- 24 - Si l'on tient compte du fait que l' αUO_3 (H) donne à la réduction un UO_2 moins stoechiométrique que le $\beta \text{UO}_3 - 0,5 \text{H}_2\text{O}$, la teneur en UO_2F_2 des UF_4 doit augmenter avec la présence d' αUO_3 (H).

3.- ESSAIS INDUSTRIELS

Nous avons utilisé 13 fûts de β UO_3 $\curvearrowright$ représentant 1170 kg. Ces fûts ont été sélectionnés, pour leur teneur en α UO_3 (H), pendant une période s'échelonnant sur 5 mois de fabrication. Une méthode très représentative d'échantillonnage a été appliquée pour les prélèvements soumis à la détermination de l' α UO_3 (H) par diffraction de rayons X.

Ces 13 fûts d' UO_3 $\curvearrowright$ ont produit 1205 kg d' UF_4 répartis en 15 fûts. L' UO_2 et l' UO_2F_2 présents ont été dosés par les méthodes décrites au chapitre II (paragraphe D - 1).

Nous avons procédé à trois séries de manipulations mettant en jeu 3 variantes de la température de réduction (les températures de fluoruration étant inchangées).

Pour chaque série les β UO_3 $\curvearrowright$ ont été introduits dans le four par ordre des teneurs croissantes en α UO_3 (H).

ESSAI N° I

A - Conditions - Température de réduction fixée à 625°C.

- Nombre de fûts de β UO_3 $\curvearrowright$: 4 .

B - Hypothèses à vérifier - Nous sommes à une température de réduction assez basse donnant des UO_2 (de α et β) moins réactifs. Cependant à cette température l' UO_2 (de α) est plus réactif que l' UO_2 (de β). La présence d' α UO_3 (H) dans le β UO_3 $\curvearrowright$ devrait donc diminuer la teneur en UO_2 résiduel de l' UF_4 .

C - Résultats

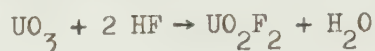
N° du fût d' UF_4	Teneur en α UO_3 (H) du β UO_3 $\curvearrowright$	Teneur en UO_2 de l' UF_4	Teneur en UO_2F_2 de l' UF_4
1	5 %	0,99 %	10,6 %
2	8 "	0,67 "	10,2 "
3	10 "	0,62 "	10,4 "
4	14 "	0,54 "	11,00 "

D - Conclusions

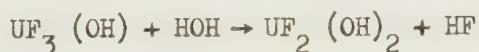
1 - L'hypothèse est vérifiée : la présence d' α UO_3 (H) entraîne une diminution de la teneur en UO_2 de l' UF_4 . Ceci est conforme aux cinétiques de fluoruration des UO_2 (de α et β), provenant de réduction à 600° et 650° des UO_3 , obtenues au laboratoire.

2. - Le pourcentage d' UO_2F_2 est élevé et constant. Il peut résulter de l'addition des UO_2F_2 produits par les 3 réactions suivantes :

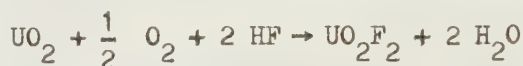
21 - A cette température le rendement de la réduction est mauvais, l' UO_3 résiduel donnant avec HF :



22 - L'hydrolyse de l' UF_4 en présence d'oxygène (résultant des oxydes non stoechiométriques) conduit à UO_2F_2 . Selon KATZ (21) le mécanisme de l'hydrolyse peut s'interpréter comme suit :



23 - La fluoruration d'un UO_2 présentant un excès d'oxygène peut s'écrire:



ESSAI N° II

A - Conditions - Température de réduction fixée à 695°C.

- Nombre de fûts de βUO_3 : 5

B - Hypothèses à vérifier - A cette température les réactivités des UO_2 (de α) et UO_2 (de β) sont identiques, la teneur en UO_2 dans l' UF_4 doit être constante quelque soit le pourcentage de l' αUO_3 (H) dans le βUO_3

- Comme l' UO_2 (de α) n'est pas tout à fait stoechiométrique la teneur en UO_2F_2 doit augmenter avec la présence d' αUO_3 (H).

C - Résultats

N° des fûts d' UF_4	Teneurs en αUO_3 (H) du βUO_3	Teneurs en UO_2 de l' UF_4	Teneurs en UO_2F_2 de l' UF_4
5	6 %	0,60 %	2,72 %
6	8 "	0,58 "	3,66 "
7	10 "	0,58 "	4,44 "
8	12 "	0,59 "	5,30 "
9	13,5 "	0,56 "	6,00 "
10	16 "	0,57 "	10,60 "

D - Conclusion : Les deux hypothèses sont vérifiées.

=====

ESSAI N° III

A - Conditions - Température de réduction fixée à 725°C.

- Nombre de fûts de βUO_3 $\curvearrowright$: 4

B - Hypothèses - Nous sommes à la température de réduction qui donne le maximum de réactivité pour les UO_2 (de β). En l'absence d' αUO_3 (H) l' UF_4 doit être conforme aux spécifications : ne pas dépasser 2 % de produits oxygénés.

- La présence d' αUO_3 (H) doit sensiblement augmenter les teneurs en UO_2 et UO_2F_2 de l' UF_4 .

C - Résultats

N° de fût d' UF_4	Teneur en αUO_3 (H) du βUO_3 $\curvearrowright$	Teneur en UO_2 de l' UF_4	Teneur en UO_2F_2 de l' UF_4
11	2 %	0,09 %	1,3 %
12	4	0,19	2,4
13	11	0,58	5,2
14	13	0,78	5,0
15	15,5	1,42	6,0

D - Conclusions : La présence d' αUO_3 (H) est nuisible au delà de 4 % dans le βUO_3 ($\curvearrowright$) .

4.- CONCLUSIONS DES ESSAIS DE FABRICATION INDUSTRIELLE

Les observations faites au laboratoire trouvent leur confirmation au cours des essais industriels et ce en dépit de la variation incontrôlable de certains paramètres tels que :

- Les perturbations apportées dans le fonctionnement des fours par les changements d'équipes de postes.
- Les variations, de formes et d'épaisseurs des plaquettes de βUO_3 $\curvearrowright$, de leurs surfaces spécifiques et densité absolues, causées par les modifications des conditions de précipitation des solutions de nitrate d'uranyle et de calcination de l'uranate d'ammonium.

Pour la fabrication industrielle de l' UF_4 par voie sèche on peut retenir les trois observations suivantes :

- Pour un βUO_3 0,5 H_2O exempt d' αUO_4 (H) une réduction à 725° donne les meilleurs UF_4 .
- La présence à plus de 4 % de l' αUO_3 (H) dans le βUO_3 est dans son ensemble nuisible en raison de l' UO_2 et l' UO_2F_2 produits lors de la fluoruration.
- Pour une réduction à 625° la présence d' αUO_3 (H) abaisse la teneur en UO_2 mais le pourcentage d' UO_2F_2 demeure important.

ESSAIS INDUSTRIELS

ESSAI n° I

Température de réduction 625°C

N° du fût d'UF ₄	Teneur en α UO ₃ (H) du β UO ₃ Ω	Teneur en UO ₂ de l'UF ₄	Teneur en UO ₂ F ₂ de l'UF ₄
1	5 %	0,99 %	10,6 %
2	8	0,67	10,2
3	10	0,62	10,4
4	14	0,54	11,00

ESSAI n° II

T. 695°C

5	6 %	0,60 %	2,72 %
6	8	0,58	3,66
7	10	0,58	4,44
8	12	0,59	5,30
9	13,5	0,56	6,00
10	16	0,57	10,60

ESSAI n° III

T. 725°C

11	2 %	0,09 %	1,3 %
12	4	0,19	2,4
13	11	0,58	5,2
14	13	0,76	5,0
15	15,5	1,42	6,0

CHAPITRE IV

ETUDE SOMMAIRE DE L'INFLUENCE DU BROYAGE SUR QUELQUES CARACTERISTIQUES CRISTALLINES, PHYSIQUES et CHIMIQUES de l' α UO_3 (H) et du β $\text{UO}_3 - 0,5 \text{H}_2\text{O}$

En vue d'améliorer les rendements des réactions industrielles il nous a paru intéressant d'étudier l'éventuelle influence du broyage sur les réactivités des α et β UO_3 .

L'emploi de broyeurs classiques n'ayant pas montré de différences appréciables nous avons utilisé un appareil aboutissant à un broyage beaucoup plus énergique. (Ce broyeur nous a été aimablement prêté par le laboratoire des rayons X du C.N.R.S. de BELLEVUE).

1°/ INTRODUCTION

Les travaux publiés il y a quelques années (22) (23) (24) consacrés à l'étude des effets du broyage sur des structures cristallines ont montré que dans le cas de broyages opérés au moyen d'appareils mettant en jeu une énergie considérable, des modifications importantes du réseau cristallin pouvaient être mises en évidence.

Il nous a paru intéressant de voir l'influence d'un tel broyage sur les réseaux cristallins et sur quelques caractéristiques physiques (surfaces spécifiques et densité) et chimiques (cinétiques de réduction et de fluoruration) de l' α UO_3 (H) et du β $\text{UO}_3 - 0,5 \text{H}_2\text{O}$.

L'appareil que nous avons utilisé est un broyeur vibrant (25) comprenant :

- Un mortier en acier, dont le bol et le couvercle sont revêtus intérieurement de carbure de tungstène, le mortier hermétiquement fermé contient un anneau et un galet en carbure de tungstène.
- Le mortier est fixé sur une table portée par des ressorts.
- Un moteur électrique actionne un arbre partant de balourds qui communiquent à la table des vibrations de grande amplitude.
- Le bol du mortier peut être refroidi extérieurement par circulation d'eau dans un serpentín.

2°/ INFLUENCE DU BROYAGE SUR LA STRUCTURE CRISTALLINE

de l' α UO_3 (H) et du β UO_3

21 - BROYAGE de l' α UO_3 HEXAGONAL

Nous avons procédé à des broyages dont la durée s'étale de 1 à 240 mn puis nous avons réalisé les diagrammes de diffraction de rayons X des produits ainsi obtenus.

Page 74 nous reproduisons les diagrammes ainsi obtenus pour 4 - 15 - 90 et 240 minutes.

Leur observation permet de constater que dès les premières minutes de broyage, le réseau cristallin est altéré.

- Les réflexions 001 à $\theta = 10^\circ 69$, 100 à $\theta = 13^\circ 03$, 101 à $\theta = 16^\circ 91$, 111 à $\theta = 25^\circ 57$ sont très fortement atténuées cependant que les réflexions (002) (110) (200) disparaissent.
- Après un broyage de 4 minutes nous percevons très nettement le halo de l'amorphisme, à partir de 5 minutes de nouvelles réflexions apparaissent, mais très diffuses à : $\theta = 10^\circ 66$, $\theta = 11^\circ 72$, $\theta = 13^\circ 00$, $\theta = 16^\circ 91$ et $\theta = 25^\circ 58$. Certaines de ces réflexions semblent être une résurgence des raies (001 - 100 - 101 - 111).
- Le broyage poursuivi à 15 mn fait apparaître 3 nouvelles réflexions à $\theta = 14^\circ 33$, $\theta = 17^\circ 40$ et $\theta = 24^\circ 79$, de très faible intensité.
- Un broyage plus poussé à 45, 90, 120 et 240 mn ne modifie plus le diagramme. Le tableau page 72 rassemble ces observations.

22 - BROYAGE du β $\text{UO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$

Dans les mêmes conditions que précédemment nous avons opéré des broyages de 2,5 - 3 - 3,5 - 4 - 10 - 90 et 240 mn.

Nous reproduisons quelques diagrammes pages 75 et 76 ainsi que ceux de l' UO_3 amorphe et du β UO_3 non broyé.

- Dès les 2 premières minutes de broyage les réflexions caractéristiques du β UO_3 à $\theta = 12^\circ 42$, $\theta = 13^\circ 02$, $\theta = 14^\circ 53$, $\theta = 18^\circ 13$, sont fortement atténuées. Pour 3,5 mn de broyage nous percevons là encore le halo de l'amorphisme.
- A partir de 5 mn il se produit une recristallisation et de nouvelles réflexions diffuses puis plus intenses apparaissent.
- Si l'on prolonge le broyage on constate qu'à partir de 90 mn le diagramme n'est plus modifié quant à la position des réflexions, seule leur intensité croît encore faiblement.
- Un broyage de 120 ou 240 mn ne modifie plus le diagramme.

Ces observations sont rassemblées dans le tableau de la page 73.

MODIFICATION DES REFLEXIONS ET DE LEURS INTENSITES

SELON LA DUREE DU BROYAGE POUR $1^{\circ}\alpha \text{ UO}_3$ (H)

HKL	NON BROYE			BROYE 5 mn			BROYE 15 mn			BROYE 90 mn			BROYE 120 mn			BROYE 240 mn		
	O°	d	I	O°	d	I	O°	d	I	O°	d	I	O°	d	I	O°	d	I
001	10,69	4,153	70	10,66	4,1639	10	10,62	4,1794	8	10,60	4,1872	7	10,66	4,1639	11	10,66	4,1639	10
100	13,03	3,416	100	11,72	3,7919	5	11,72	3,7919	15	11,72	3,7919	12	11,70	3,7983	13	11,75	3,7824	12
101	16,99	2,636	60	13,00	3,4241	18	13,11	3,3958	21	13,09	3,4009	20	13,06	3,4086	20	13,07	3,4073	18
							14,53	3,0701	10	14,53	3,0701	9	14,53	3,0701	10	14,47	3,0825	8
				16,91	2,6481	7	17,00	2,6345	11	17,06	2,6255	8	17,00	2,6345	9	16,91	2,6348	7
										17,34	2,5843	6	-	disparue	-			
002	21,81	2,073	10	-	disparue	3	17,40	2,5757	5									
110	22,92	1,978	15	-	"	-												
111	25,57	1,783	29	25,68	1,7774	2	24,79	1,8370	3	24,79	1,8370	4	24,73	1,8412	5	24,74	1,8405	3
200	26,64	1,718	6	-	disparue	-	25,70	1,7761	3	25,70	1,7761	5	25,70	1,7761	2	25,70	1,7761	2

- Les angles 0 sont exprimés en degrés avec une précision de 0°,03.

- I, intensités exprimées en valeur absolue pour l'ensemble des broyages.

- d, distances réticulaires.

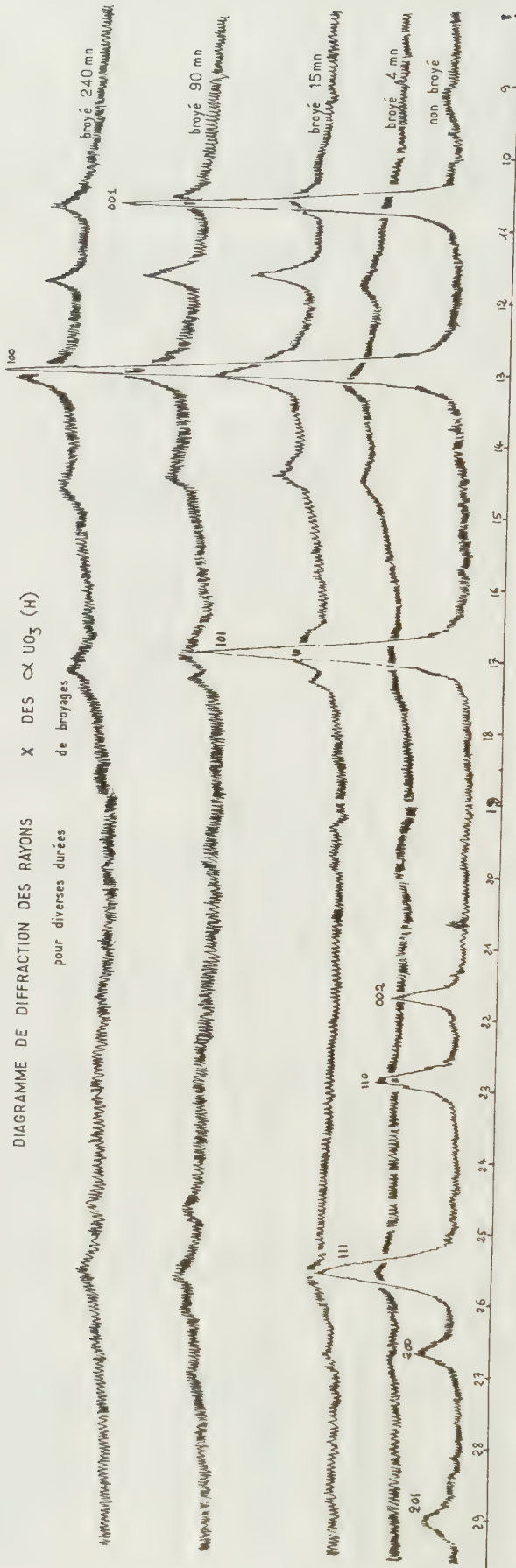
MODIFICATION DES REFLEXIONS ET DE LEURS INTENSITES
SELON LA DUREE DU BROYAGE POUR $\beta \text{UO}_3 - 0,5 \text{H}_2\text{O}$

NON BROYE			BROYE 3,5 mn			BROYE 10 mn			BROYE 90 mn			BROYE 240 mn		
0°	d	I	0°	d	I	0°	d	I	0°	d	I	0°	d	I
6,21	7,1897	15	-	disparue	-	-	disparue	-	9,97	4,4489	10	9,95	4,4577	12
9,21	4,8124	15	-	disparue	-	-	disparue	-	10,25	4,3286	2	10,25	4,3286	4
12,42	3,5813	55	11,71	3,7951	7	11,73	3,7887	16	11,71	3,7951	60	10,64	4,1717	6
13,02	3,4110	75	-	disparue	-	13,12	3,3933	12	13,12	3,3933	48	11,70	3,7983	64
			13,53	3,2923	4	-	disparue	-	-	disparue	-	13,12	3,3933	54
						14,00	3,1838	4	-	disparue	-	13,12	3,3933	54
14,53	3,0701	100	14,54	3,0680	14	14,34	3,1099	6	14,34	3,1099	14	14,33	3,1120	20
						14,56	3,0639	8	14,55	3,0659	24	14,53	3,0701	26
						16,75	2,6726	4	16,75	2,6726	10	16,75	2,6726	12
						17,04	2,6285	3	17,04	2,6285	4	17,04	2,6285	12
18,13	2,4753	22	-	disparue	-	17,37	2,5800	3	17,37	2,5800	6	17,37	2,5800	12
									19,48	2,3097	5	19,44	2,3143	8
									19,73	2,2816	5	19,70	2,2849	8
									19,92	2,2607	6	19,93	2,2596	8
									20,88	2,1611	4	20,94	2,1552	6
46,45	1,9528	26	-	disparue	-				21,00	2,1493	4	21,00	2,1493	4
47,53	1,9117	24	-	"	-									
48,00	1,8937	21	-	"	-									

I Intensité des raies : est exprimée en valeurs absolues pour l'ensemble des broyages.

0° Angle de réflexion en degrés avec une précision de $0^\circ,03$.

d Distance réticulaire.



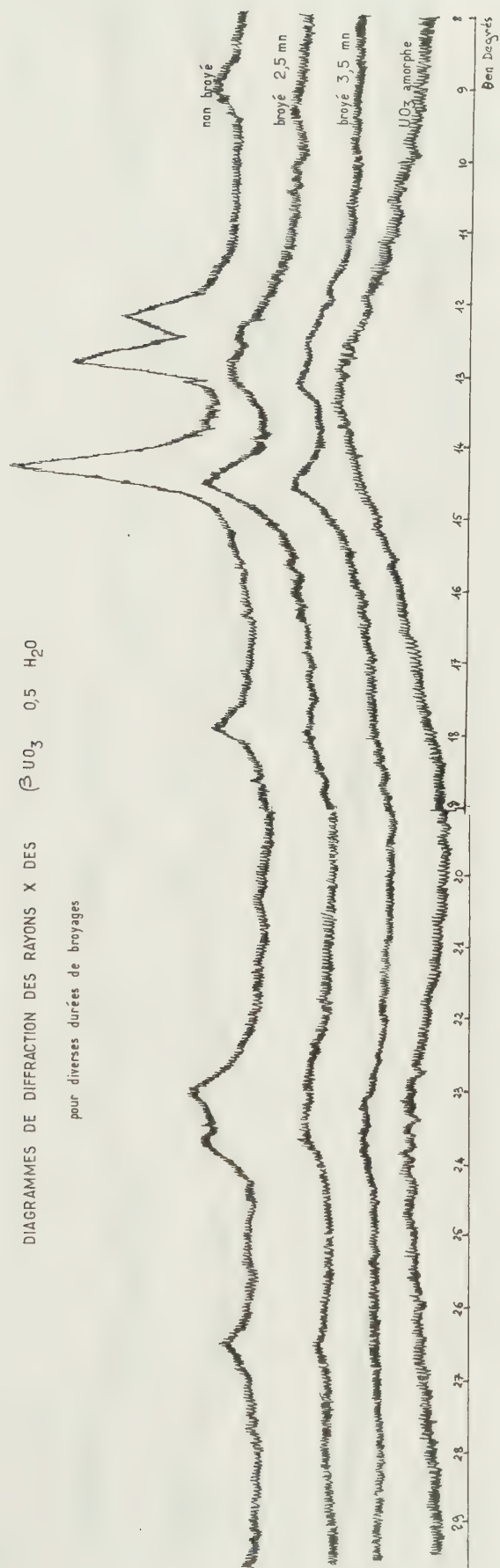
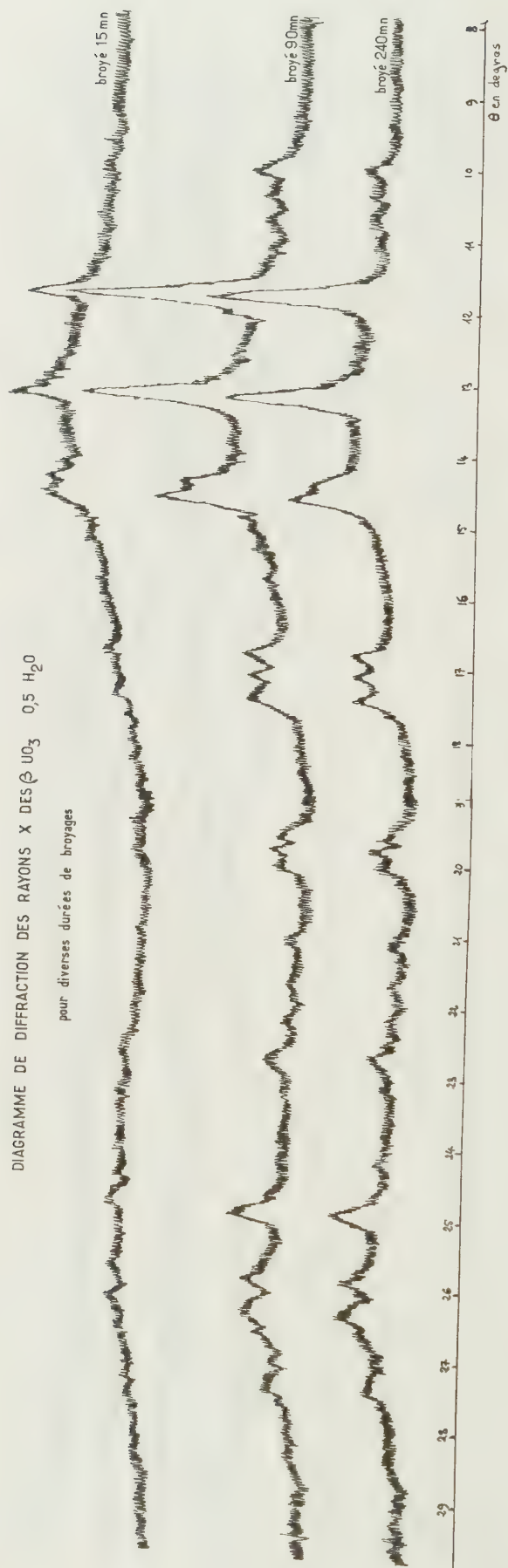


DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X DES β UO_3 0,5 H_2O
pour diverses durées de broyages



3°/ INFLUENCE DU BROYAGE SUR LES CINETIQUES
DE REDUCTION ET DE FLUORURATION

Il nous a paru intéressant d'observer au laboratoire l'influence de la destruction du réseau cristallin de l' α UO_3 (H) et du β UO_3 sur leur réactivité vis-à-vis de NH_3 gazeux et d' HF aqueux.

Pour ce faire nous avons choisi la durée de broyage donnant un état le plus voisin possible de l'amorphisme.

31 - INFLUENCE SUR LA CINETIQUE DE REDUCTION

Nous avons procédé à deux réductions par NH_3 gazeux à 500 et 550° dans les mêmes conditions qu'au deuxième chapitre. Nous reproduisons pages 78 et 79 les courbes obtenues pour ces cinétiques.

On remarque que le broyage voisin de l'amorphisme diminue notablement la réactivité mais à l'inverse des produits non broyés, l' α UO_3 (H) broyé serait légèrement plus réactif que le β UO_3 broyé.

32 - INFLUENCE SUR LA CINETIQUE DE FLUORURATION

Nous avons préparé des UO_2 (α) et UO_2 (β) par réduction à 700° d' α UO_3 (H) et $\beta\text{UO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ broyés au voisinage de l'amorphisme.

Nous avons ensuite procédé à une cinétique de fluoruration par HF aqueux dans les mêmes conditions que celles décrites au chapitre II.

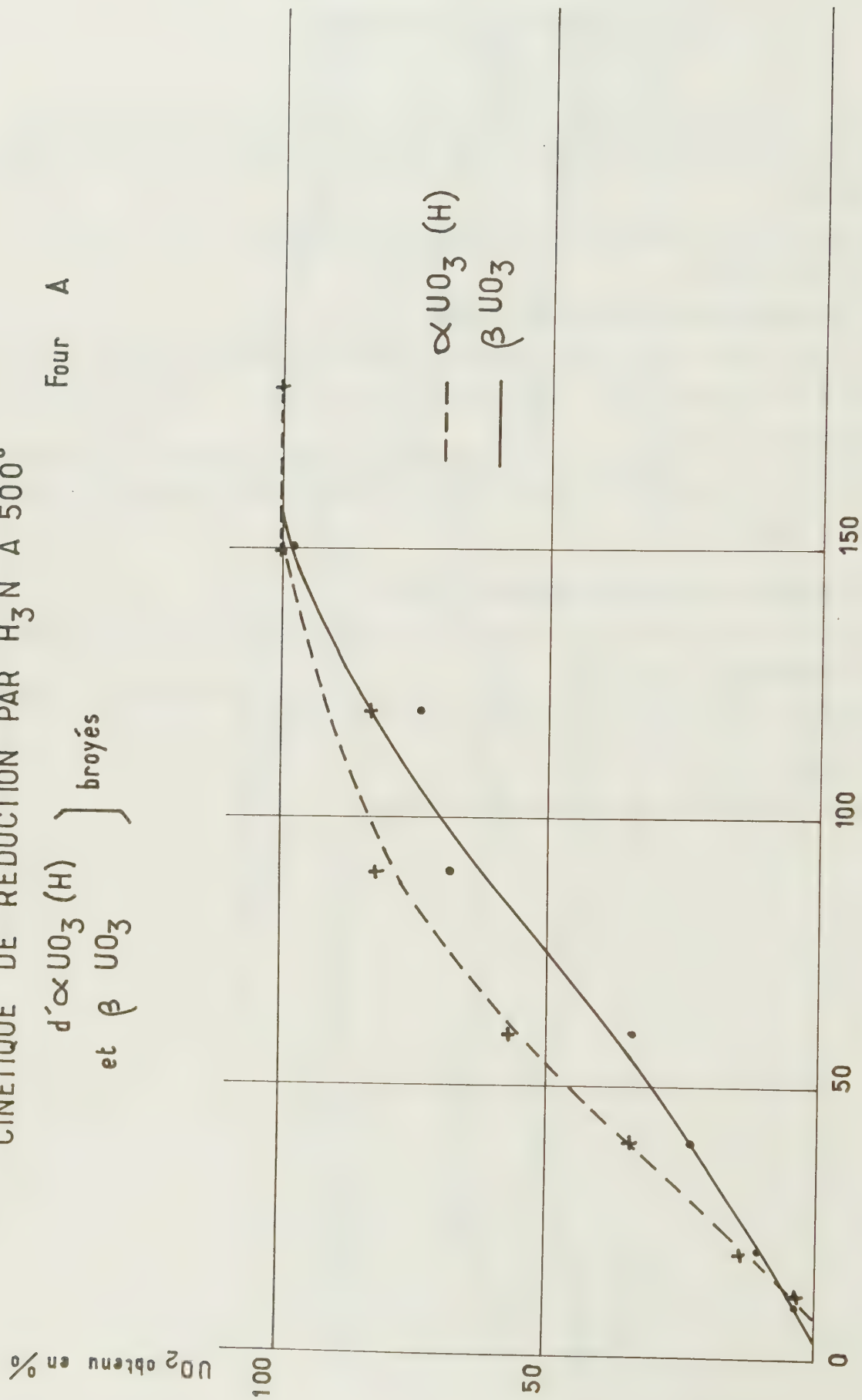
Voir courbe page 80

- Là encore le broyage diminue la réactivité des UO_2 .

CINETIQUE DE REDUCTION PAR H_3N A 500°

$d' \propto UO_3 (H)$
et βUO_3 } broyés

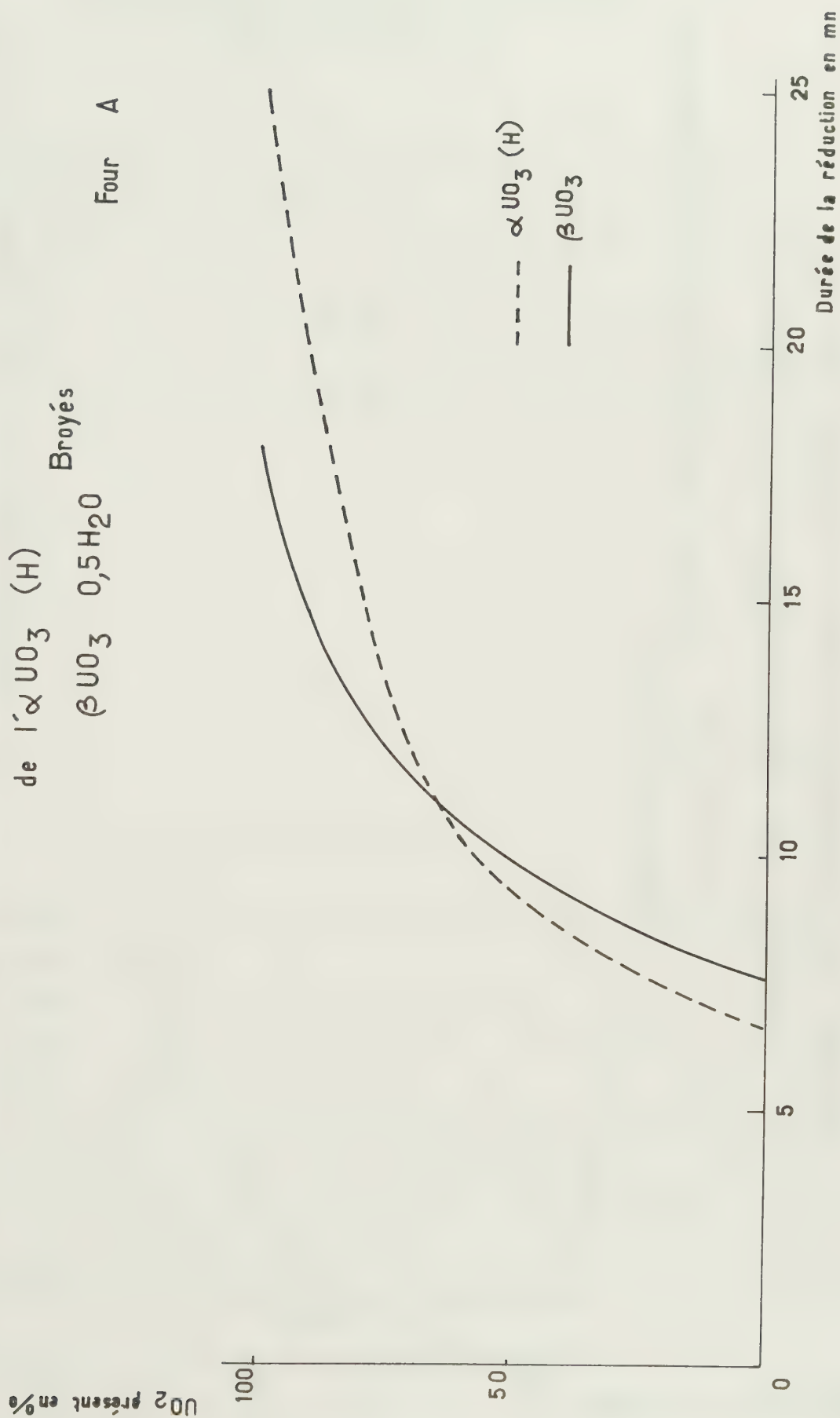
Four A



Durée en mn

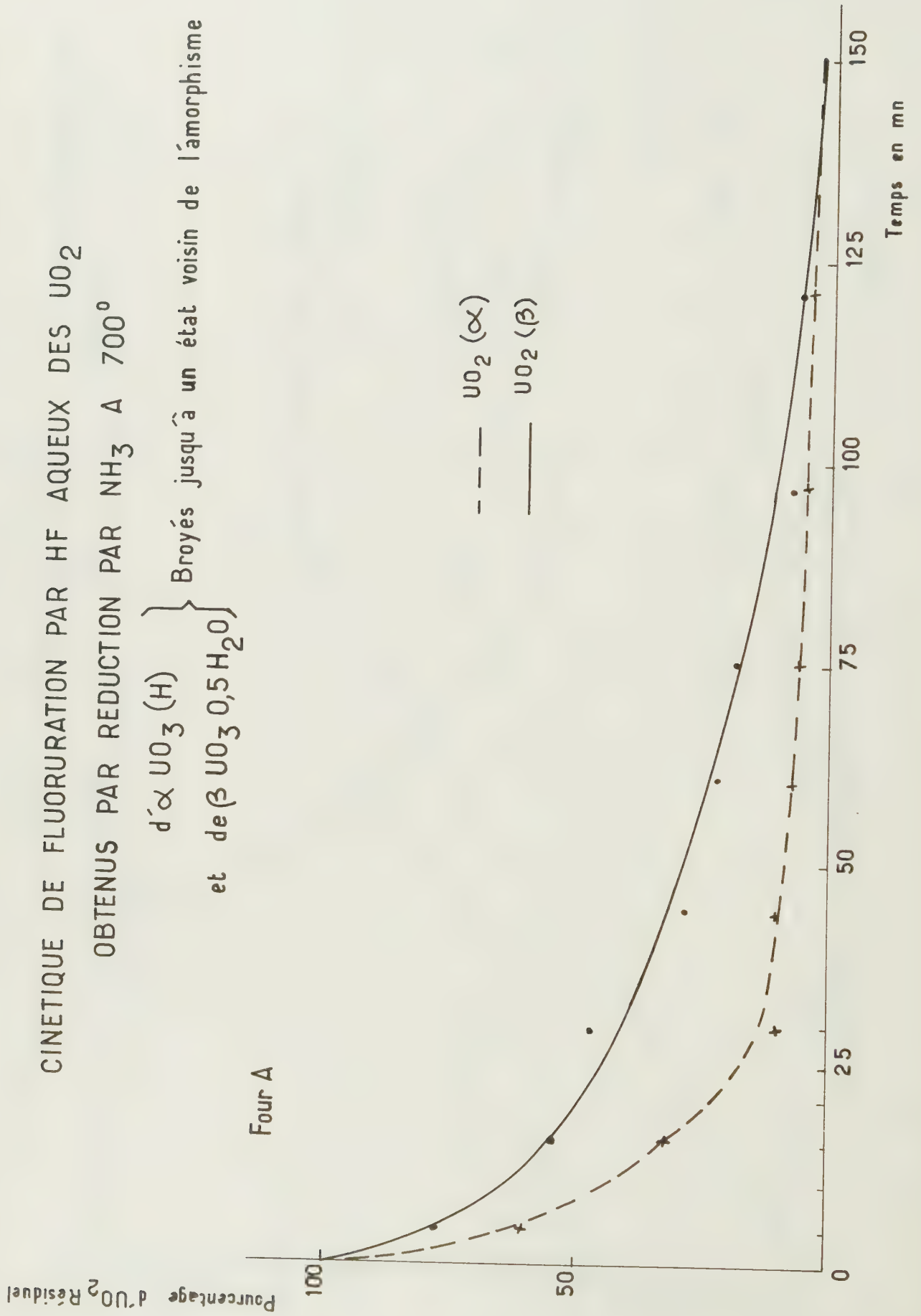
CINETIQUES DE REDUCTION PAR NH_3 A 550°
de αUO_3 (H) Broyés
 βUO_3 0,5 H_2O

Four A



CINETIQUE DE FLUORURATION PAR HF AQUEUX DES UO_2
OBTENUS PAR REDUCTION PAR NH_3 A 700°

$d'\alpha UO_3 (H)$ } Broyés jusqu'à un état voisin de l'amorphisme
et de $\beta UO_3 0,5H_2O$



4°/ INFLUENCE DU BROYAGE SUR LA DENSITE ABSOLUE
ET SUR LA SURFACE SPECIFIQUE

Nous donnons dans le tableau ci-après les valeurs obtenues pour les surfaces spécifiques et les densités absolues des αUO_3 (H) et $\beta \text{UO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ broyés.

La surface spécifique étant déterminée par la méthode BET simplifiée (26) et la densité absolue par la méthode dite "au tétrachlorure de carbone" (27).

Durée du broyage	$\beta \text{UO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$		αUO_3 (H)	
	densité absolue g/Cm ³	surface spécifique m ² /g	densité absolue g/Cm ³	surface spécif. m ² /g
non broyé	5,58	15,6	6,95	20,04
5 mn	7,07	3,3	7,47	6,2
15 "	7,38	3,0		
30 "	7,25	5,3		
45 "				4,1
50 "				3,8
90 "	7,39	5,2		
240 "	7,58	3,2		

5°/ C O N C L U S I O N S

- Le broyage de l' αUO_3 (H) et du $\beta \text{UO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ provoque d'importantes altérations du réseau cristallin original.

Un broyage court donne un produit presque amorphe.

Un broyage prolongé recristallise les UO_3 et semble donner pour l' αUO_3 (H) et le $\beta \text{UO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ un diagramme très voisin.

- Un broyage tendant à transformer les α et βUO_3 en produits amorphes, diminue leur réactivité chimique vis-à-vis de NH_3 gazeux et HF aqueux.

- Le broyage diminue considérablement les surfaces spécifiques des produits initiaux et augmente leur densité absolue.

De longues durées de broyage semblent peu influencer sur les valeurs des surfaces et des densités absolues, obtenues pour des broyages peu prolongés.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - MM. DELANGE et BLANVILLAIN - B.I.S.T. - 80 - Février 1964 .
- 2 - M. H. HUET - Nouveau Traité de Chimie Minérale de P. PASCAL - 15 - 4 - 1967
- 3 - DEBETS et LOOPSTRA - J.I.N.C. - 25 - 8 - 1963 .
- 4 - DEANE - J.I.N.C. - 24 - 1962 - p. 238
- 5 - V.J. WHEELER RM. DELL, E WAIT - J.I.N.C. - 26 - 11 - 1964
- 6 - ZACHARIENSEN - Acta Crystallographica 1 - 265 - 1948
- 7 - B.O. LOOPSTRA et E.H. CORDFUNKE - Recueil des Travaux Chimiques des PAYS-BAS -85 (2)
1966 - p. 135 à 142
- 8 - E.H.P. CORDFUNKE, A.A. VAN DER GEISSEN - J.I.N.C. - 25 - 5 - 1963
- 9 - H.R. HOEKSTRA et S.SIEGEL - J.I.N.C. - 18 - 1961
- 10 - F. COENEN - J.I.N.C. - 28 - 8 - 1966 - p. 1733
- 11 - H. LANDPERSKY, I. IMRISOVA, L. SEDLAKOVA, Z. URBANEC - Comptes rendus de l'Académie
des Sciences Tchecoslovaque - REZ - UJ - 929/63 - p. 1 à 19
- 12 - J. NICOLAS-JARLETON - Ch. LEGRAND - Comptes rendus
Académie des Sciences PARIS .
Série C (F) vol. 269 - n° 19 p. 1101 - 1103 (1969)
- 13 - A. GUINIER - Théorie et Technique de la Radio - Cristallographie
PARIS - DUNOD 1964 - p. 365 - 371
- 14 - Nouveau Traité de Chimie Minérale de PASCAL - Tome 15 - 1 - 1962
- 15 - Investigating the Système $UO_2 - UO_3$
V.V. RACHEV , L.M. KOVBA and E.A. IPPOLITOVA , M.V. LOMONOSOV
MOSCOW State University - U.R.S.S. 15 May 1964
- 16 - A.F. BESSONOV , G.A. TAKSIS.YU.N.SEMAVIN
KIROV URAL POLYTECHNIC INSTITUTE - U.R.S.S. . 2 Mars 1966.
- 17 - ARGONNE NATIONAL LABORATORY
ILLINOIS - U.S.A. - ANL. 7370 - May 1968
- 18 - MORFOLOGIA DELLE FASI PRESENTI

NEL SISTEMA $UO_2 - UO_4 - O_9$

F. COPPOLA , C. FIZZOTTI, A.G. GANDINI

Comitato Nazionale Energia Nucleare - ROMA 1968

19 - Thé Uranium - Oxygène Système $U_3 O_8 - UO_3$

M.R. HOEKSTRA and S. SIEGEL - J.I.N.C. - 1961 - Vol . 18

20 - Demande de Brevet D.946 déposée par le C.E.A. le 20 Avril 1960 sous le
n° PV 824 748

21 - Nouveau Traité de Chimie Minérale P. PASCAL Tome 15 - 2 - 1961

22 - C. LEGRAND, J. NICOLAS

Trans, of the VII international Ceramic Congress London 261 - 274 (1966)

23 - N. TAKAHASHI , Bull. Chimi. Soc. JAPAN - 32-235 (1959)

24 - Y. TEKIZ - Influence du broyage sur quelques structures cristallines

Rapport C.E.A. - R - 2868 - 1966

25 - P. DRAIGNAUD, Bull, Société Française de Céramique N° 44 - p. 71-87 (1959)

26 - C. BRAUN - Note CEA DM/CS/CC/EP - 61/257 - 1961

27 - C. BRAUN - Note CEA DM/CS/CC/EP - 62/563 - 1962

{ G. CHARPENTIER - Note CEA DM/CS/CC/EP - 63/919 - 1963

(J. NICOLAS-JARLETON - Note interne CEA - Nov. 1964

ABREVIATIONS :

J.I.N.C. - Journal Of Inorganic and Nucléar Chemistry

B.I.S.T. - Bulletin d'informations scientifiques et techniques (C.E.A.)

Manuscrit reçu le 15 juillet 1970



ON DISTINGUE

- Phase D - 1: Traces d' $\alpha \text{ UO}_3$ (H) (Vert brun)
- Phase C - 2: Traces d' UO_3 Amorphe (Rouge brique)
- Phase B - 3: Uranate d'ammonium (Jaune clair)
- Phase A - 4: $\beta \text{ UO}_3 - 0,5 \text{ H}_2 \text{ O}$



On remarque sur cette photographie les plaquettes "Vert brun" composées d' $\alpha \text{ UO}_3$ (H)

Grossissement x 1,8

PHASE - D



Plaquette de β UO_3 0,5 H_2O fortement grossie où
l' α UO_3 (H) pris en "sandwich" est très visible

- (Vue de 3/4)

Grossissement - x 6



"Sandwich " β UO_3 - α UO_3 (H)

(vue de profil)

Grossissement x 7

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé

Paris, le 18 juin 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'L. Gauthier', with a long horizontal stroke extending to the right.

Vu

et Permis d'Imprimer

Le Recteur de l'Académie
de Paris

